ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

No. 12

ДЕКАБРЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

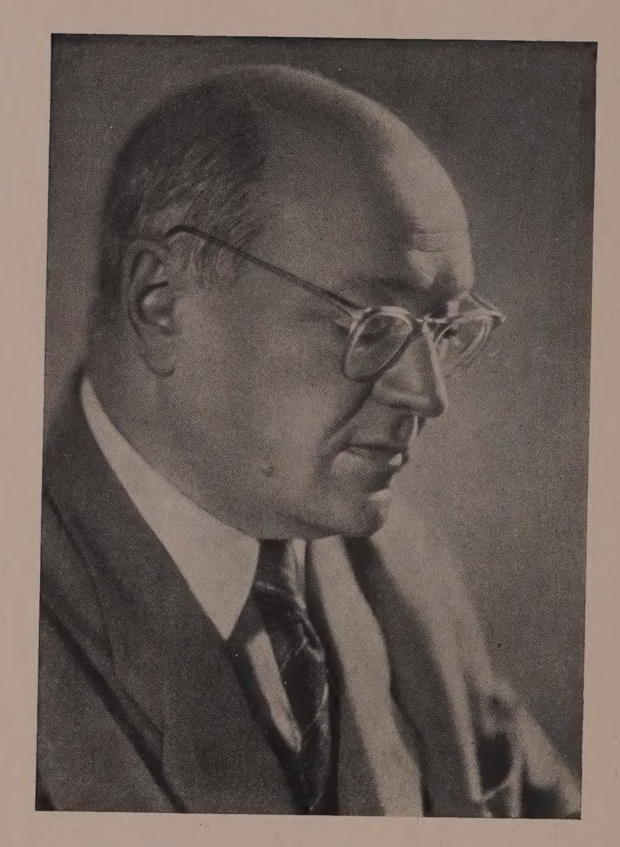
МОСКВА · 1958

Адрес редакции: Москва, Ленинский проспект, 47,
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского

Технический редактор *Т. А. Михайлова*

Т-11992 Подписано к печати 3/XII-1958 г. Тираж 3225 экз. Зак. 1065
Формат бумаги $70 \times 108^1/_{16}$ Бум. л. 4 Печ. л.10,96+2 вклейки Уч.-изд. л. 13,2

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10



АЛЕКСЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ БАЛАНДИН

Глубокоуважаемый Алексей Александрович!

Отделение химических наук АН СССР и Редколлегия журнала «Известия Академии наук СССР, Отделение химических наук» сердечно поздравляют Вас с шестидесятилетием со дня рождения.

Ваши исследования в области катализа, каталитической кинетики и выдвинутая Вами мультиплетная теория известны самому широкому кругу химиков. Результаты Ваших работ сделали возможным более глубокое понимание каталитических явлений и явились основой для ряда процессов химической промышленности.

Желаем Вам доброго здоровья и дальнейших успехов в работе.

Отделение химических наук
Академии наук СССР и
Редколлегия журнала
«Известия АН СССР,
Отделение химических наук»

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 12

С. З. МАКАРОВ и Т. И. АРНОЛЬД

ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМ С КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

СООБЩЕНИЕ 16. ИЗОТЕРМЫ РАСТВОРИМОСТИ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ $Sr(OH)_2—H_2O_2—H_2O$

По литературным данным, для стронция известны следующие перекисные соединения: SrO_2, $SrO_2 \cdot 8H_2O$, $SrO_2 \cdot 2H_2O_2$. В отношении соединений: $SrO_2 \cdot 6H_2O$ и $SrO_2 \cdot 0{,}5H_2O_2$ имеются только отдельные упоминания. Основным методом получения SrO_2 является метод, описанный Тенаром [1], Ризенфельдом и Нотебумом [2] и Шёне [3,4]. Сущность его сводится к тому, что гидроокись стронция обрабатывается водными растворами перекиси водорода в присутствии аммиака или действуют перекисью натрия на водную гидроокись стронция.

Все методы, которые описаны у Пирса [5],Центнершвера и Блюменталя [6], основаны на получении перекиси стронция окислением кислородом SrO или амальгамы под давлением. Эти методы не оправдали себя из-за низких выходов продукта. Применение озона в качестве окислителя также не дало хороших результатов. Полученный продукт содержал не более 1,03% активного кислорода. В английском патенте Бергиуса [7] рекомендуется расплавить окись стронция в щелочи или растворить в аммиаке или в индифферентном растворителе и обработать полученную массу кислородом. После окисления щелочь может быть растворена в спирте, при этом перекись стронция остается в чистом виде. Столь же мало эффективны и электролитические методы, предложенные Ногареда [8].

Таким образом, описанные в литературе методы получения перекиси стронция связаны с применением исключительно препаративных методов. Недостаточность и недостоверность некоторых данных синтеза SrO_2 естественно приводит к необходимости систематического исследования условий взаимодействия гидроокиси стронция и перекиси водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При исследовании системы $Sr(OH)_2— H_2O_2— H_2O$ в качестве исходных веществ взяты были растворы химически чистой и свободной от стабилизатора H_2O_2, с концентрацией от 0,5 до 97% и химически чистая $Sr(OH)_2$, дважды перекристаллизованная в токе азота и свободная от углекислоты. Равновесие в растворах устанавливалось в изотермических условиях в течение 3 час. в термостате, состоящем из сосуда Дьюара емкостью на 1 *л*, вмонтированном в десятилитровый сосуд Дьюара. В таком термостате возможно поддерживать температуру в течение 4 час. в требуемых пределах с точностью $\pm 0{,}2°$. Охлаждение до нужной температуры проводилось для $+10°$ водой, для 0° водой со льдом, для $—10°$ смесью KCl и льда (3 : 7). Время наступления равновесия устанавливалось для каждой отдельной температуры химическим анализом и графически по постоянству содержания активного кислорода в жидкой фазе и по неизменному составу равновесной твердой фазы. Необходимое время

Таблица 1

Данные растворимости в системе $Sr(OH)_2 — H_2O_2 — H_2O$ при —10°

№ точек	Состав жидкой фазы в вес. %				Состав остатка в вес. %			Состав твердых фаз
	1/2 O_2	H_2O_2	SrO	H_2O	1/2 O_2	SrO	H_2O	
17	7,95	16,79	0,10	91,95	13,20	43,80	43,00	Переходная (лед)
7	9,00	19,12	0,25	90,75	21,50	43,00	35,00	$SrO_2 \cdot 2H_2O_2$
5	16,50	35,06	0,20	83,30	22,50	38,50	39,00	Тот же
8	16,60	35,27	0,22	83,10	24,80	29,20	46,00	»
9	24,10	51,21	0,23	75,67	27,10	35,00	37,90	»
6	27,90	59,29	0,28	71,82	29,60	36,60	33,80	»
11	35,60	75,65	0,30	64,10	29,65	31,25	39,10	»
10	40,80	86,71	0,25	58,95	31,55	38,78	29,67	»

Таблица 2

Данные растворимости в системе $Sr(OH)_2 — H_2O_2 — H_2O$ при 0°

№ точек	Состав жидкой фазы в вес. %				Состав остатка в вес. %			Состав твердых фаз
	1/2 O_2	H_2O_2	SrO	H_2O	1/2 O_2	SrO	H_2O	
20	0,16	0,34	0,0	99,84	1,60	30,30	68,10	$Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O + SrO_2 \cdot 8H_2O$
27	0,30	0,64	0,12	99,58	3,69	33,00	63,31	$SrO_2 \cdot 8H_2O$
19	0,77	1,64	0,01	99,22	3,84	31,10	65,06	Тот же
12	0,85	1,81	0,05	99,10	4,45	32,46	63,09	» »
31	4,80	10,20	0,20	95,00	6,60	32,68	60,72	$SrO_2 \cdot 8H_2O + SrO_2 \cdot 2H_2O_2$
25	7,40	15,73	0,13	92,47	23,40	48,43	28,17	$SrO_2 \cdot 2H_2O_2$
8	8,31	17,66	0,13	91,56	24,50	54,00	21,50	Тот же
32	15,51	32,96	0,19	84,30	25,60	43,50	30,90	» »
33	35,40	75,22	0,23	64,37	28,80	39,80	31,30	» »
11	40,55	86,17	0,22	59,23	29,17	41,20	29,63	» »

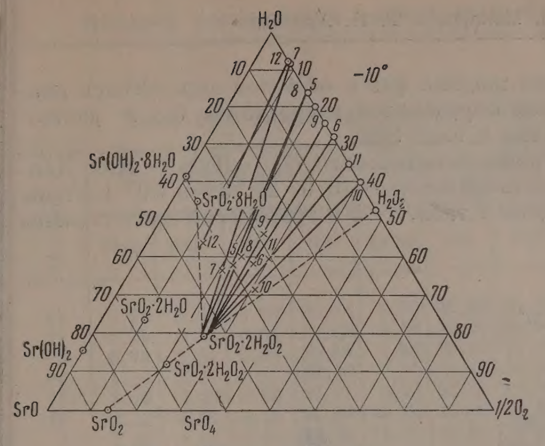
Таблица 3

Данные растворимости в системе $Sr(OH)_2 — H_2O_2 — H_2O$ при 20°

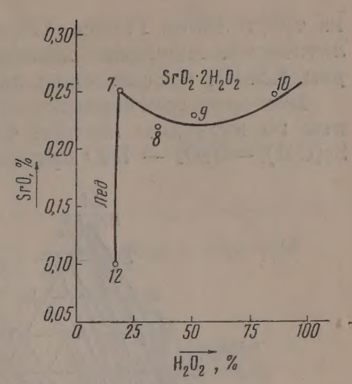
№ точек	Состав жидкой фазы в вес. %				Состав остатка в вес. %			Состав твердых фаз
	1/2 O_2	H_2O_2	SrO	H_2O	1/2 O_2	SrO	H_2O	
16	0,34	0,72	0,06	99,60	2,66	30,50	66,84	$Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O + SrO_2 \cdot 8H_2O$
12	0,68	1,44	0,063	99,26	5,75	34,50	59,75	$SrO_2 \cdot 8H_2O$
1	2,80	5,95	0,18	97,02	5,85	32,80	61,35	Тот же
6	2,90	6,16	0,22	96,88	7,24	33,30	59,46	$SrO_2 \cdot 8H_2O + SrO_2 \cdot 2H_2O_2$
18	20,80	44,20	0,20	79,00	23,90	39,20	36,90	$SrO_2 \cdot 2H_2O_2$
17	33,40	70,97	0,20	66,40	27,60	44,50	27,90	Тот же
19	42,70	90,74	0,17	57,13	30,80	37,80	31,40	» »

во всех опытах обычно не превышало 3 час. Отбор проб производился в сосуде, состоящем из пробирки с отводом, в которую вставлена резиновая пробка с воронкой Шотта № 3, защищенной от CO_2 воздуха. Все это помещалось в сосуд Дьюара с охладительной смесью, и фильтрование, таким образом, проводилось при температуре опыта.

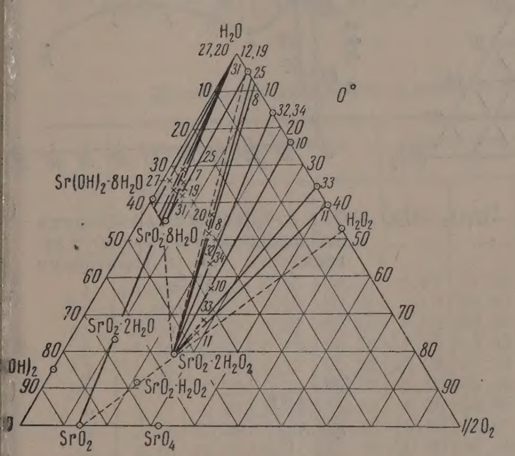
Состав твердых фаз устанавливался аналитически и графически по методу остатков. Данные химического анализа остатка и жидких фаз рассчитывались в весовых процентах на SrO, 1/2 O_2 и H_2O и наносились



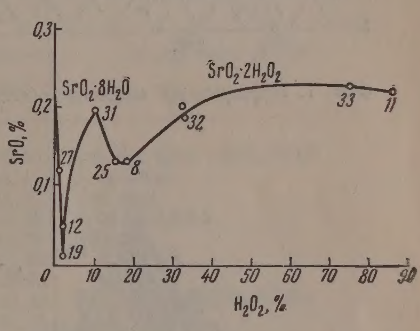
Фиг. 1. Изотерма 10° системы $Sr(OH)_2$—H_2O_2—H_2O



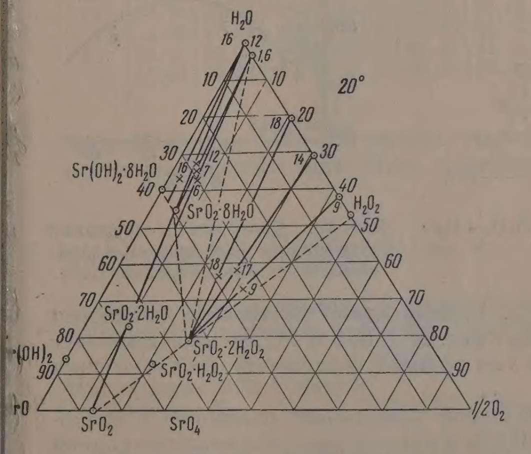
Фиг. 2. Диаграмма содержания SrO в жидкой фазе при —10° в зависимости от концентрации H_2O_2



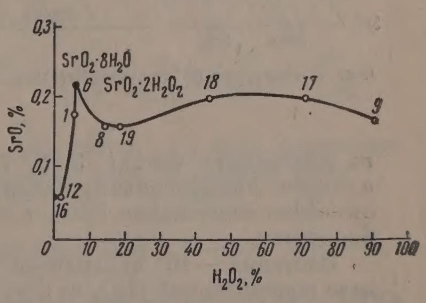
Фиг. 3. Изотерма 0° системы $Sr(OH)_2$— H_2O_2—H_2O



Фиг. 4. Диаграмма содержания SrO в жидкой фазе при 0° в зависимости от концентрации H_2O_2



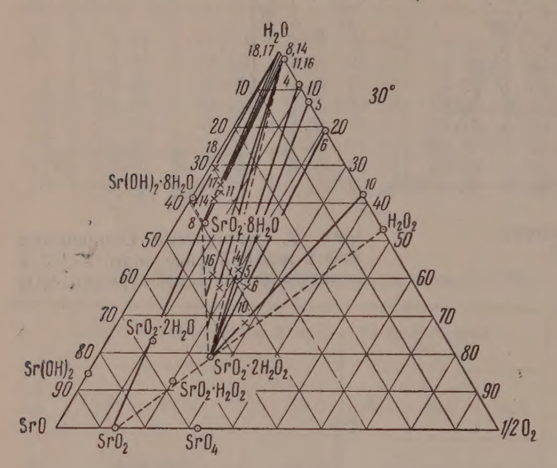
Фиг. 5. Изотерма 20° системы $Sr(OH)_2$—H_2O_2—H_2O



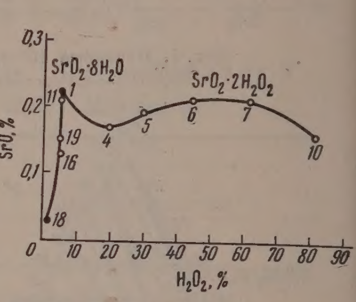
Фиг. 6. Диаграмма содержания SrO в жидкой фазе при 20° в зависимости от концентрации H_2O_2

на треугольник Гиббса. Состав жидких фаз и остатков определялся аналитически. Активный кислород определялся титрованием 0,1 N раствором $KMnO_4$ и Sr весовым путем в виде $SrSO_4$.

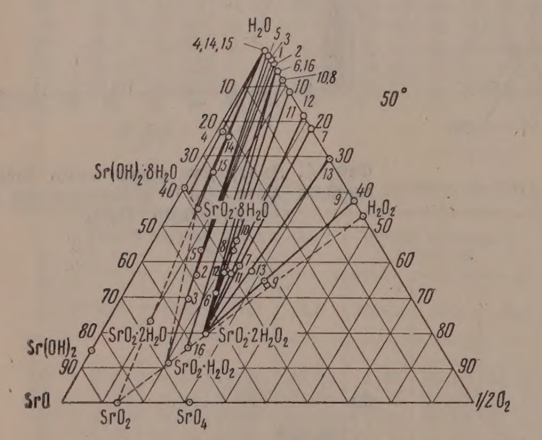
Изотермы растворимости тройной системы $Sr(OH)_2$— H_2O_2 — H_2O. Данные по изучению изотерм растворимости —10, 0, 20, 30 и 50° системы $Sr(OH)_2$—H_2O_2 — H_2O приведены в табл. 1—5 и графически представлены



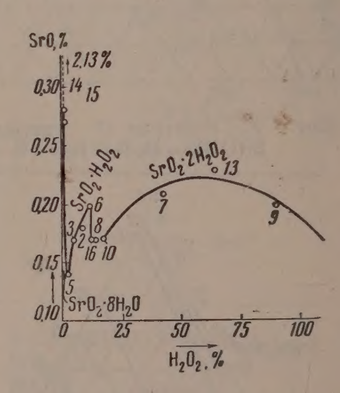
Фиг. 7. Изотерма 30° системы $Sr(OH)_2$—H_2O_2—H_2O



Фиг. 8. Диаграмма содержания SrO в жидкой фазе при 30° в зависимости от концентрации H_2O_2



Фиг. 9. Изотерма 50° системы $Sr(OH)_2$—H_2O_2—H_2O



Фиг. 10. Диаграмма содержания SrO в жидкой фазе при 50° в зависимости от концентрации H_2O_2

на диаграммах фиг. 1, 3, 5, 7, 9. Одновременно построены диаграммы в системе прямоугольных координат фиг. 2, 4, 6, 8 и 10, где на оси абсцисс отложено содержание H_2O_2, а по оси ординат содержание SrO в весовых процентах.

Изотерма —10° ограничена областью замерзания растворов в интервале концентраций H_2O_2 от 0 до 16,8% и характеризуется наличием одной твердой фазы $SrO_2 \cdot 2H_2O_2$. Твердая фаза $SrO_2 \cdot 8H_2O$ отсутствует.

Изотермы 0, 20 и 30° представлены ветвями, соответствующими твердым фазам: $Sr(OH)_2$, $SrO_2 \cdot 8H_2O$ и $SrO_2 \cdot 2H_2O_2$. Области существования

Таблица 4

Данные растворимости в системе $Sr(OH)_2$ — H_2O_2 — H_2O при 30°

№ точек	Состав жидкой фазы в вес. %				Состав остатка в вес. %			Состав твердых фаз
	1/2 O_2	H_2O_2	SrO	H_2O	1/2 O_2	SrO	H_2O	
18	0,18	0,38	0,04	99,78	1,70	30,00	68,30	$Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O + SrO_2 \cdot 8H_2O$
17	0,29	0,62	0,06	99,65	5,10	31,70	63,20	$SrO_2 \cdot 8H_2O$
8	0,76	1,61	0,05	99,19	5,90	37,10	57,00	Тот же
14	1,10	2,34	—	98,90	6,10	32,10	61,80	» »
11	2,16	4,59	0,13	97,71	6,10	32,10	61,80	» »
16	2,20	4,67	0,21	97,59	16,20	40,00	43,80	» »
1	2,20	4,67	0,22	97,58	16,20	44,60	39,20	$SrO_2 \cdot 8H_2O + SrO_2 \cdot 2H_2O_2$
5	13,87	29,47	0,19	85,94	21,00	40,00	39,00	$SrO_2 \cdot 2H_2O_2$
6	20,80	44,20	0,21	78,99	22,60	39,41	37,99	Тот же
10	38,30	81,39	0,16	61,54	25,20	37,60	37,20	» »

Таблица 5

Данные растворимости в системе $Sr(OH)_2$ — H_2O_2 — H_2O при 50°

№ точек	Состав жидкой фазы в вес. %				Состав остатка в вес. %			Состав твердых фаз
	1/2 O_2	H_2O_2	SrO	H_2O	1/2 O_2	SrO	H_2O	
4	следы	следы	0,45	99,55	1,77	21,73	76,50	$Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O + SrO_2 \cdot 8H_2O$
14	0,80	1,70	0,28	98,92	4,19	29,40	66,41	$SrO_2 \cdot 8H_2O$
15	0,95	2,02	0,27	98,78	4,50	30,30	65,20	Тот же
5	1,36	2,89	0,14	98,50	12,67	43,95	43,38	$SrO_2 \cdot H_2O_2$
3	2,50	5,31	0,17	97,33	13,29	52,93	33,78	Тот же
21	3,57	7,58	0,11	96,32	14,90	49,30	35,80	» »
2	4,27	9,07	0,18	95,55	16,30	53,90	29,80	» »
6	5,88	12,49	0,20	93,92	19,60	50,00	30,40	$SrO_2 \cdot H_2O_2 + SrO_2 \cdot 2H_2O_2$
16	6,10	12,96	0,17	93,73	20,80	41,46	37,74	$SrO_2 \cdot 2H_2O_2$
8	6,70	14,24	0,17	93,13	20,90	42,10	37,00	Тот же
10	8,50	18,06	0,17	91,33	22,00	47,00	33,00	» »
12	12,00	25,50	0,23	87,77	23,00	48,60	28,40	» »
11	18,70	39,74	0,28	81,02	23,75	37,09	39,16	» »
7	22,30	47,39	0,21	77,49	23,80	40,82	35,38	» »
13	30,25	64,28	0,23	69,52	27,40	34,95	37,65	» »
9	42,48	90,27	0,20	57,32	32,10	33,30	34,60	» »

$SrO_2 \cdot 8H_2O$ для всех изученных температур лежат от 0% до следующих пределов концентраций H_2O_2 в жидкой фазе:

	—10°	0°	20°	30°	50°
Концентрация H_2O_2 в жидкой фазе в вес. %	0	10,2	6,16	4,67	2,02.

Области существования твердой фазы $SrO_2 \cdot 2H_2O_2$ для всех изученных температур лежат в пределах концентраций H_2O_2 в жидкой фазе:

	—10°	0°	20°	30°	50°
Концентрация H_2O_2 в жидкой фазе в вес. %	16,8—86,7	10,2—86,2	6,2—90,7	4,67—81,4	13,00—90,3

При изучении изотермы 50° кроме твердых фаз $SrO_2 \cdot 8H_2O$, $SrO_2 \cdot 2H_2O_2$ выявлено соединение $SrO_2 \cdot H_2O_2$, ранее известное в литературе и существующее в пределах концентраций от 2,9 до 9,0% H_2O_2 в жидкой фазе.

Полученные диаграммы показывают, что с повышением температуры область существования $SrO_2 \cdot 2H_2O_2$ в пределах от —10 до 50° уменьшается, октогидрат перекиси стронция $SrO_2 \cdot 8H_2O$ при —10° не существует, а при 0° существует в пределах концентраций перекиси водорода до 10,2%. При 30° это соединение существует в более узком диапазоне концентраций H_2O_2 от 0 до 4,67% в жидкой фазе. Наличие соединения $SrO_2 \cdot H_2O_2$— моногидрата перекиси стронция установлено только при температуре 50°, в пределах концентраций перекиси водорода в жидкой фазе от 2,9 до 9,0%.

ВЫВОДЫ

1. Исследован процесс взаимодействия $Sr(OH)_2$ с H_2O_2 различной концентрации методом растворимости в системе $Sr(OH)_2$— H_2O_2— H_2O при температурах: —10, 0, 20, 30 и 50°.

2. Достоверными соединениями, установленными по методу «остатков», являются: октогидрат перекиси стронция $SrO_2 \cdot 8H_2O$ и дипергидрат перекиси стронция $SrO_2 \cdot 2H_2O$. Установлено существование ранее неизвестного соединения монопергидрата перекиси стронция $SrO_2 \cdot H_2O_2$, устойчивого при концентрации H_2O_2 в жидкой фазе от 2,9 до 9,0% при 50°.

3. Литературные данные о существовании полу- и шестигидратных форм не подтверждены. Единственной гидратной формой является октогидрат перекиси стронция $SrO_2 \cdot 8H_2O$.

Институт Общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
23.V.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. L. I. Thenard, Ann. chim. Soc. 2, 8, 306 (1818).
2. E. Riesenfeld, W. Nottebohm, Z. angew. Chem. 89, 406 (1914).
3. Э. Б. Шёне, Опыты исследования над перекисью водорода, М., 1875, стр. 112.
4. E. B. Schöne, Dioxyde des Ba, Sr, Ca, M., 1866.
5. Pirs, Амер. пат. 1325043.
6. M. Centnerschwer, M. Blumenthal, Bull. Inter. Acad pol. A, 540 (1935).
7. A. Bergius, Bull. Soc. chim. France 4, 9, 286 (1911).
8. G. Nogareda, Ann. Ispañ 29, 33 (1931).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1958, № 12

О. В. КРЫЛОВ, М. Я. КУШНЕРЕВ и Е. А. ФОКИНА

ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ БИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ ВТОРОЙ ГРУППЫ С НЕМЕТАЛЛАМИ ОТ ПОЛОЖЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ МЕНДЕЛЕЕВА

СООБЩЕНИЕ 4. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА НА СЕЛЕНИДЕ И ТЕЛЛУРИДЕ ЦИНКА

Настоящая работа посвящена изучению каталитической активности селенидов и теллуридов металлов второй группы по отношению к реакции дегидрирования и дегидратации изопропилового спирта и продолжает исследование, начатое ранее на окислах и сульфидах металлов той же группы [1—3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика кинетических и адсорбционных исследований описана в предыдущих статьях [1—3]. Препарат ZnSe был любезно предоставлен М. С. Беленьким, синтезировавшим его «мокрым» способом путем осаждения ZnSe селеноводородом из раствора. Препарат ZnTe был любезно предоставлен Н. А. Горюновой, получившей его сплавлением в вакууме элементарных Zn и Te в стехиометрическом количестве при температуре выше их точки плавления.

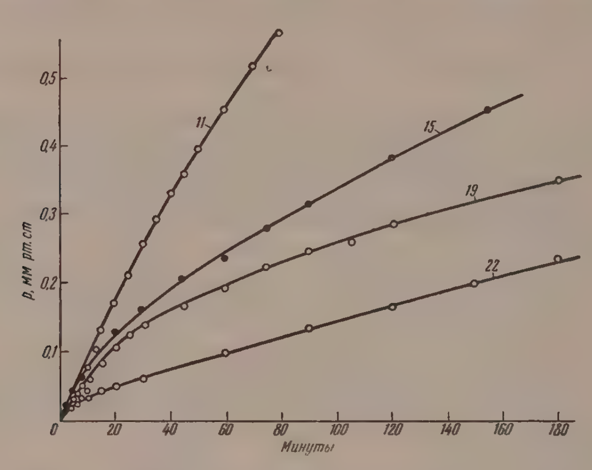
Поверхность ZnSe, измеренная по адсорбции н. гептана и рассчитанная по БЭТ, составляла 175 *м²/г*. Поверхность ZnTe была мала и почти не давала возможности измерить ее адсорбцией на весах Мак-Бэна; величина ее — порядка 1 *м²/г*.

Таблица 1

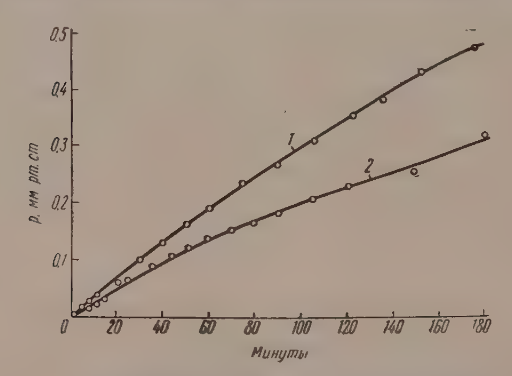
Состав продуктов разложения изопропилового спирта на ZnSe

Температура в °C	Давление продуктов реакции после вымораживания, в *мм* рт. ст.			Состав продуктов в *мм* рт. ст. в предположении двух параллельных реакций		$2[H_2]+2[C_3H_6]$	Давление продуктов реакции без вымораживания в *мм* рт. ст.
	жидк. N_2	тв. н. пропиловым спиртом	твердой CO_2	$[H_2]=[C_3H_6O]$	$[C_3H_6]=[H_2O]$		
20	0,009		0,010	0,004	0,002	0,012	
50	0,050		0,143	0,050	0,043	0,186	0,170
85	0,280	0.337		0,280	0,057	0,674	0,710
100	0,310	0,331		0,310	0,021	0,662	~1
120	0,364	0,387		0,364	0,023	0,774	~1
140	0,610	0,625		0,610	0,015	1,250	>1
100	0,305	0,331		0,305	0,027	0,662	0,826
50	0,018	0,032	0,056	0,018	0,014	0,064	0,062
120	0,264	0,315		0,264	0,051	0,630	~1

В табл. 1 приведены некоторые экспериментальные данные по разложению изопропилового спирта на селениде цинка в адсорбированном слое. Предварительная адсорбция спирта производилась в течение 5 мин. при комнатной температуре; после адсорбции избыточный спирт, оставшийся в газовой фазе, вымораживался. Результаты опытов показывают, что на селенистом цинке в условиях опыта разложение изопропилового



Фиг. 1. Кинетические кривые дегидрирования изопропилового спирта в адсорбированном на ZnSe слое. Цифры на кривой соответствуют номеру опыта, т. е. после каждого из опытов, изображенных на фиг. 1, проводились другие опыты, не показанные на фиг. 1

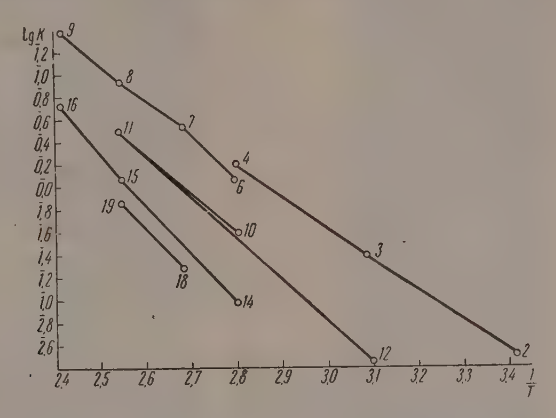


Фиг. 2. Кинетические кривые суммарного разложения (*1*) и дегидрирования (*2*) изопропилового спирта в адсорбированном слое на ZnSe

спирта протекает преимущественно в сторону дегидрирования. Дегидратация протекает в небольшой степени и обычно составляет 10—20%, а в некоторых опытах, например при 20°, разложение протекало нацело в сторону дегидрирования. Обращает на себя внимание тот факт, что если ниже 100° баланс разложения спирта, определенный методом вымораживания, хорошо сходится, то выше 100° сумма продуктов дегидрирования и дегидратации была значительно ниже, чем давление продуктов без вымораживания. Это указывает на десорбцию при высоких температурах каких-то конденсирующихся продуктов.

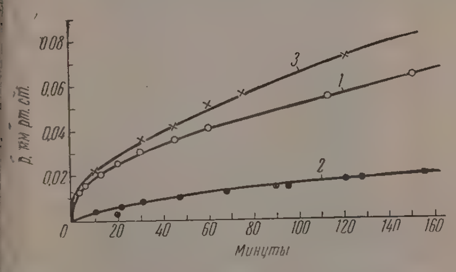
Из данных табл. 1, расположенных в порядке поставленных опытов, видно, что после проведения серии опытов при высокой температуре

характер разложения изопропилового спирта значительно изменяется. Одновременно падает скорость реакции. На фиг. 1 показаны кинетические кривые дегидрирования изопропилового спирта в адсорбированном слое при 120°. От опыта № 11 до опыта № 22 скорость реакции уменьшилась приблизительно в 4 раза. В пределах каждого опыта скорость реакции изменяется мало, т. е. порядок реакций близок к нулевому. Наибольшее снижение скорости наблюдается в начальной части кинетической кривой.

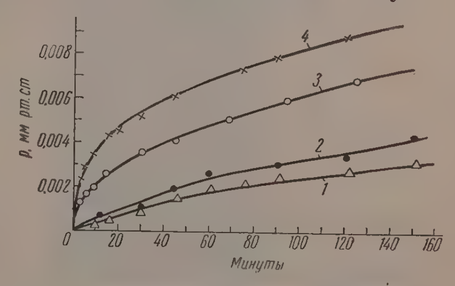


Фиг. 3. Зависимость логарифма константы скорости суммарного разложения (№ 2—9) и дегидрирования (№ 10—19) изопропилового спирта в адсорбированном слое на ZnSe. Цифры около точек соответствуют номеру опытов

На фиг. 2 приведены кинетические кривые суммарного разложения (*1*) и дегидрирования (*2*) изопропилового спирта в адсорбционном слое при 85°, определенные путем вымораживания продуктов реакции в первом случае н. пропиловым спиртом, а во втором случае — жидким азотом. Обе кривые имеют малую кривизну, т. е. порядок реакции близок к нулевому. Изменение активности катализатора при проведении реакции не позволило вычитанием из ординат кривой *1* ординаты кривой *2* получить кинетическую кривую дегидратации спирта, как это делается в работе [3].



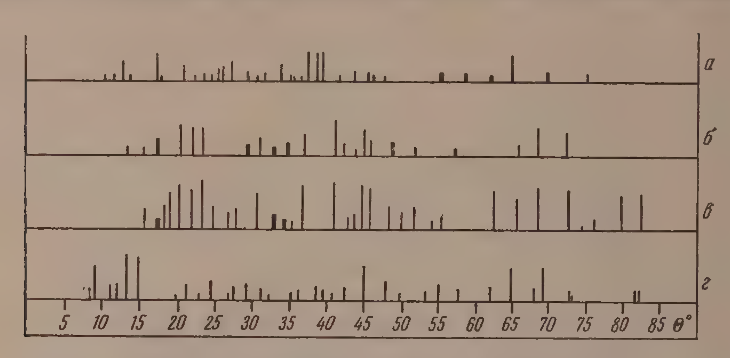
Фиг. 4. Кинетические кривые дегидрирования изопропилового спирта в адсорбированном слое на образце ZnSe, прокаленном на воздухе при 600°: *1* — 130°; *2* — 85°; *3* — 150°



Фиг. 5. Кинетические кривые суммарного разложения изопропилового спирта в адсорбированном слое на образце ZnSe, прокаленном на воздухе при 600°: *1* — 85°, *2* — 100°, *3* — 130°, *4* — 150°

Для выяснения возможности определения энергии активации методом, описанным в предыдущей статье [3], были вычислены начальные

заполнения поверхности ZnSe адсорбированным изопропиловым спиртом. Данные табл. 2 показывают, что при изменении температуры от 20 до 150° заполнение поверхности адсорбированным спиртом изменяется сравнительно мало, в отличие от данных для ZnO и ZnS. Близость начальных заполнений и сравнительно небольшое изменение активности ZnSe в пределах двух следующих один за другим опытов позволили вычислять



Фиг. 6. Схема рентгенограммы образцов селенида цинка: *а* — исходный образец, *б* — образец после работы в качестве катализатора, *в* — образец, прокаленный на воздухе при 600°, *г* — налет SeO_2 на холодной стенке после прокаливания ZnSe на воздухе

энергии активации, используя значения констант скорости, полученных из угла наклона кинетических кривых двух следующих один за другим опытов при разной температуре. Ввиду того, что, как правило, измерения проводились начиная с более низких температур и кончая более высокими, полученные цифры несколько занижены, однако не более, чем на 1—2 *ккал*. Соответствующие аррениусовские прямые приведены на фиг. 3. Рассчитанные таким способом значения энергии активации приведены в табл. 3.

Таблица 2

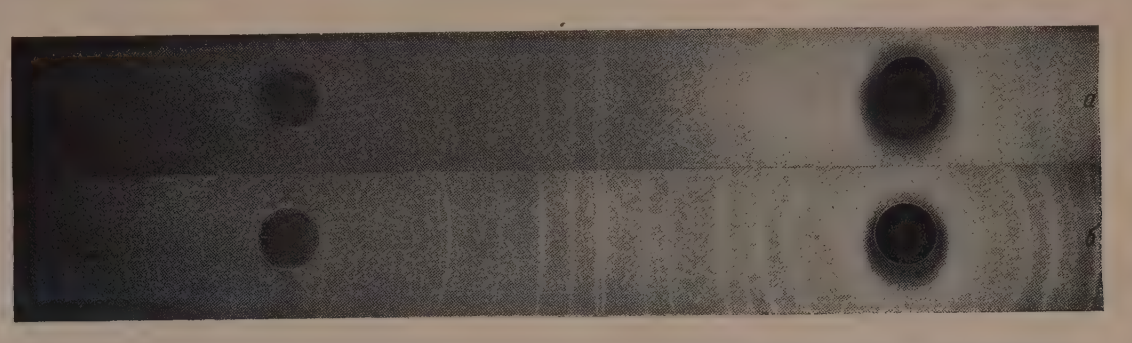
Заполнение поверхности ZnSe при адсорбции изопропилового спирта

Температура в °С	20	50	60	100	130	135	150
Заполнение в %	7,5	4,9	7,9	6,9	5,7	6,0	4,2

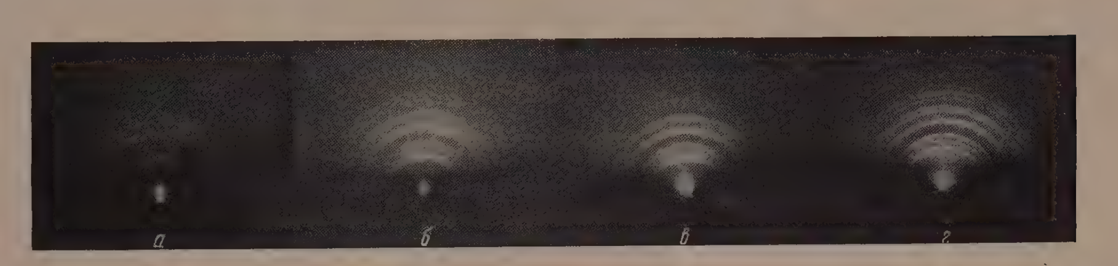
Таблица 3

Энергия активации суммарного разложения (E_1) и дегидрирования (E_2) изопропилового спирта в слое на ZnSe

№ опыта	2—3	3—4	6—7	7—8	8—9
E_1 в *кал/мол*	12200	13200	17400	13900	16200
№ опыта	10—11	11—12	14—15	15—16	18—19
E_2 в *кал/мол*	15600	17000	20300	22600	21300



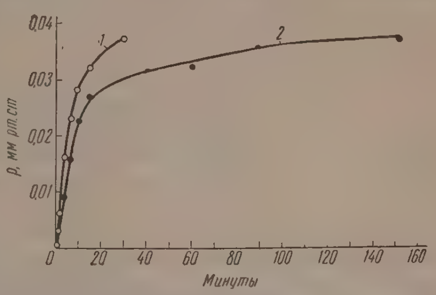
Фиг. 7. Рентгенограммы образцов селенида цинка: *а* — исходный образец, *б* — образец, работавший в качестве катализатора



Фиг. 8. Электронограммы селенистого цинка: *а* — исходный образец, *б* — образец после работы в качестве катализатора, *в* — образец, прокаленный на воздухе при 600°, *г* — налет SeO_2 на холодной стенке после прокаливания ZnSe на воздухе

Эти данные показывают, что уменьшение активности ZnSe сопровождается ростом энергии активации.

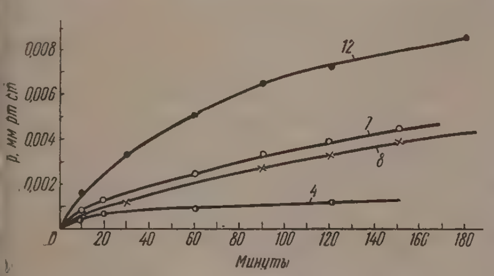
Ввиду возможного окисления поверхности ZnSe в процессе разложения изопропилового спирта [4] было целесообразно изучить эту реакцию на заранее окисленном образце. Для этого порция ZnSe была подвергнута 3-часовому прокаливанию на воздухе при 600°. На фиг. 4 приведены кинетические кривые дегидрирования изопропилового спирта в адсорбированном слое на этом образце с вымораживанием продуктов реакции твердым н. пропиловым спиртом. Продукты реакции, как можно судить по анализу путем вымораживания, состоят из продуктов дегидрирования и дегидратации. В процессе разложения спирта энергия активации дегидрирования, определенная по кривым фиг. 4, возрастает от 20 до 24 *ккал/мол*, энергия активации суммарного разложения, по кривым на фиг. 5, от 16 до 21 *ккал/мол*.



Фиг. 9. Кинетические кривые суммарного разложения изопропилового спирта в адсорбированном слое на ZnTe: *1* — 20°, *2* — 50°

На фиг. 6 и 7 показаны рентгенограммы исходного (*а*), работавшего (*б*) и прокаленного (*в*) образцов селенида цинка. Для получения рентгенограмм были использованы $K\alpha_{1,2}$ излучение железа при напряжении 30 kV и рентгеновская камера диаметром 57,3 *мм*. На фиг. 8 приведены электронограммы образцов селенистого цинка, снятые в электронографе ЭМ-4 при напряжении 40 kV.

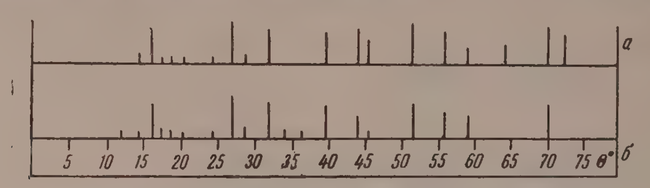
Разложение изопропилового спирта в адсорбционном слое на ZnTe протекало со значительной скоростью при 20°. Заполнение адсорбированным спиртом поверхности ZnTe при 20° составляло ~15% (в расчете на поверхность, равную 1 $м^2$). На фиг. 9 приведены кинетические кривые суммарного разложения изопропилового спирта на поверхности ZnTe при 20 и 50°. Снижение скорости реакции в опыте при 50°, который проводился после опыта при 20°, демонстрирует сильное падение каталитической активности в процессе реакции. Вымораживанием установлено, что при 20° газообразные продукты реакции состоят на 26% из продуктов дегидрирования и на 34% из продуктов дегидратации, а при 50° — приблизительно из равных количеств продуктов дегидрирования и дегидратации. На фиг. 10 приведены кинетические кривые дегидрирования изопропилового спирта в адсорбированном слое на ZnTe, т. е. при вымораживании продуктов реакции жидким азотом. На фиг. 11 схематически показаны рентгенограммы исходного (*а*) и работавшего (*б*) теллурида цинка.



Фиг. 10. Кинетические кривые дегидрирования изопропилового спирта в адсорбированном слое на ZnTe: *4* — 50°, *8* — 80°, *7* — 100°, *12* — 150°. Номера кривых соответствуют номерам опытов

Изучение каталитических свойств химически чистого теллура, полученного нами от А. В. Новоселовой и имевшего поверхность несколько большую, чем наш образец ZnTe, показало небольшое разложение спирта при 100°, сопровождающееся отравлением поверхности, которое уже после 20—25 мин. привело к полной потере активности.

Опыты по изучению кислотно-щелочных свойств селенида цинка показали, что при 28° на ZnSe адсорбируется 4,1 μM фенола на 1 $м^2$ поверхности, после десорбции остается при 28°—0,7 μM, при 100° — полная десорбция. При адсорбции пиридина при 25°—10,5 μM, после десорбции при 25°—1,9 μM, при 100°—0,2 μM, при 150° — полная десорбция. Теллуристый цинк имел настолько малую поверхность, что изучить таким методом кислотно-щелочные свойства не удалось.



Фиг. 11. Рентгенограммы образцов теллурида цинка: *а* — исходного, *б* — работавшего в качестве катализатора

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Реакция разложения изопропилового спирта в области низких температур, когда в определенных условиях осуществляется синтез спиртов, не противоречит термодинамике. Так, уравнение константы равновесия гидратации пропилена:

$$C_3H_6 + H_2O \rightleftarrows i\text{-}C_3H_7OH,$$

рассчитанное по таблицам стандартных теплот образования и энтропии [5], имеет вид:

$$\lg K_p = \frac{3047}{T} - 7{,}39 - 1{,}07\, F\left(\frac{T}{298}\right).$$

Согласно этому уравнению, при 293° К $K_p = 1{,}02 \cdot 10^3$. Равновесная степень превращения изопропилового спирта в пропилен при 293° К составляет при 1 *мм* — 57%, при 0,1 *мм* — 80%, при 0,01 *мм* — 99%. Константа равновесия дегидрирования изопропилового спирта была измерена экспериментально Стоддартом и Кембалом [6]. При 321°К $\lg K_p = \bar{3}{,}5396$, при 296°К $\lg K_p = \bar{4}{,}3050$. Таким образом, при низких давлениях, осуществлявшихся в процессе разложения спирта в слое, равновесие сдвинуто сильно в сторону дегидрирования и дегидратации спирта.

Были рассчитаны изменения [7] свободной энергии для следующих реакций*:

$$ZnS + H_2O = ZnO + H_2S;\ \lg K_p = -\frac{4002}{T} + 0.162 \quad (1)$$

$$ZnSe + H_2O = ZnO + H_2Se;\ \lg K_p = -\frac{6365}{T} + 0{,}390 \quad (2)$$

$$ZnTe + H_2O = ZnO + H_2Te;\ \lg K_p = -\frac{8664}{T} + 0{,}538 \quad (3)$$

$$H_2 + ZnO = Zn + H_2O;\ \lg K_p = -\frac{12461}{T} + 7{,}8 \quad (4)$$

$$H_2 + ZnS = Zn + H_2S;\ \lg K_p = -\frac{16363}{T} + 9{,}307 \quad (5)$$

$$H_2 + ZnSe = Zn + H_2Se;\ \lg K_p = -18726 / T + 9{,}536 \quad (6)$$

$$ZnO = Zn + {}^1/{}_2O_2;\ \lg K_p = -24991 / T + 11{,}463 \quad (7)$$

---

* Для ZnS при расчете K_p использовались величины, относящиеся к сфалериту, для Zn в уравнениях (5—11) — к твердому Zn, в уравнениях (16—18) — к жидкому Zn.

$$ZnS = Zn + S; \; \lg K_p = -29035 / T + 14{,}146 \qquad (8)$$

$$ZnSe = Zn + Se; \; \lg K_p = -24816 / T + 14{,}146 \qquad (9)$$

$$ZnTe = Zn + Te; \; \lg K_p = -23773 / T + 15{,}105 \qquad (10)$$

$$ZnS + 2ZnO = 3Zn + SO_2; \; \lg K_p = -51890 / T + 30{,}58 \qquad (11)$$

$$ZnS + ZnSO_4 = 2Zn + 2SO_2; \; \lg K_p = -44326 / T + 33{,}24 \qquad (12)$$

$$ZnS + 3ZnSO_4 = 4ZnO + 4SO_2; \; \lg K_p = -7300 / T + 9{,}40 \qquad (13)$$

$$ZnS + \frac{3}{2} O_2 = ZnO + SO_2; \; \lg K_p = 23083 / T - 3{,}80 \qquad (14)$$

$$ZnS + 2O_2 = ZnSO_4; \; \lg K_p = 40513 / T - 8{,}743 \qquad (15)$$

$$ZnTe + 2ZnO = 3Zn + TeO_2; \; \lg K_p = 26466 / T + 1{,}72 \qquad (16)$$

$$ZnO + C_3H_7OH = C_3H_6O + Zn + H_2O; \; \lg K_p = -8838 / T + 8{,}78 \qquad (17)$$

$$ZnS + C_3H_7OH = C_3H_6O + Zn + H_2S; \; \lg K_p = -12840 / T + 8{,}942 \qquad (18)$$

Рассмотрение уравнений (1—3) показывает, что в условиях катализа нельзя ожидать гидролиза ZnS, ZnSe и ZnTe с образованием ZnO. Даже в случае ZnS эта реакция начинает быть заметной лишь выше 700°, а для ZnSe и ZnTe — при еще более высоких температурах. При комнатной же температуре равновесие сдвинуто в обратную сторону. Присутствие ZnO в катализаторе после реакции может быть объяснено за счет взаимодействия ZnS с $ZnSO_4$ по уравнениям (12) и (13) и аналогичных реакций ZnSe и ZnTe. Так, например, равновесное давление SO_2 по реакции (13) при 200° составляет 0,001 *мм*, а при 400°—30 *мм*. Присутствие $ZnSO_4$ и других окисленных форм Zn, S, Se и Te, образовавшихся по реакциям (14, 15) и др., весьма вероятно ввиду пребывания катализатора перед загрузкой на воздухе. Образование металлического Zn по реакциям (4—12) и (16) термодинамически маловероятно при низких (0—400°) температурах. Однако восстановление ZnO, ZnS (а также ZnSe и ZnTe) спиртом [реакции (17) и (18)] могут осуществляться при значительно более низких температурах. Так, например, для реакции (17) при 200° и давлении 10^{-6} *мм* $K_\gamma = K_I / p^2 = 10!$ Возможность реакции (17) при низкой температуре подтверждается также и кинетическими данными [8]. По аналогичным реакциям может образовываться H_2Se и H_2Te, которые с ростом температуры и понижением давления могут диссоциировать на элементы.

Рентгенографические данные (фиг. 6 и 7) подтверждают выводы из термодинамических расчетов. Исходный образец селенистого цинка дает сложную рентгенограмму, часть линий которой относится к кубическому ZnSe с a = 5,668 Å, часть — к тетрагональной SeO_2 с a = 8,35Å и c = 5,05 Å. Некоторые линии однозначно идентифицировать не удалось, но их характер и взаимное расположение указывают на то, что они принадлежат низкосимметричной кристаллической фазе, возможно малоизученному водному селенату цинка: $ZnSeO_4 \cdot nH_2O$ [9], обладающему сингонией низкой симметрии (моноклинная и триклинная). Кроме того, на рентгенограмме имеется сильное некогерентное рассеяние в области больших углов отражения, что указывает на наличие сильно выраженных дислокаций в одной или нескольких фазах. Дисперсность исходной фазы ZnSe, судя по относительной ширине линий, больше, чем у других фаз, входящих в состав исходного образца.

После реакции образец содержит кристаллические ZnSe и ZnO, образовавшиеся по реакции, аналогичной (13):

$$3ZnSeO_4 \cdot nH_2O + ZnSe = 4ZnO + 4SeO_2 + 3nH_2O$$

Некогерентное рассеяние заметным образом не ослабляется. При прокаливании на воздухе при 600° происходит образование хорошо окристал-

лизованных фаз ZnSe и в большом количестве ZnO, а некогерентное рассеяние исчезает. SeO_2 в обоих случаях улетучивается и оседает на холодной стенке прибора.

Электронографические данные (фиг. 8) показали, что на поверхности как исходного, так и работавшего катализатора находится высокодисперсный ZnSe с очень малой добавкой ZnO (причем после реакции несколько большей). Поверхность прокаленного при 600° образца приводит к значительному увеличению размера кристалликов поверхностного слоя ZnSe и ZnO, но фазовый состав не изменяется. Средний размер кристалликов ZnSe, рассчитанный по электронограммам, составляет 40—50 Å для исходного и работавшего и 110—120 Å для прокаленного образцов.

Учитывая одинаковый ход изменения ширины линий ZnSe и ZnO и пренебрегая разницей, которая вносится в расчет дисперсности различным типом решеток, можно определить величину поверхности образцов, исходя из того, что вся она покрыта селенистым цинком, по формуле [10]:

$$S = \frac{1}{e}\frac{6}{d}\cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{г}$$

где e — размер кристалликов по электронографическим или рентгенографическим данным, d — истинная плотность вещества. Подстановка численных значений дает для исходного и работавшего образцов: 250 $м^2/г$, для прокаленного образца 100 $м^2/г$, что, как и следовало ожидать, несколько превышает величину поверхности, определенную по адсорбции н. гептана по БЭТ (175 $м^2/г$ — для исходного образца).

Энергия активации дегидрирования на прокаленном в воздухе образце селенистого цинка больше, чем энергия активации на ZnSe (15—22 *ккал/мол*), но меньше, чем на ZnO (25—46 *ккал/мол*). Активность этого образца ниже активности исходного селенистого цинка. На основании этих каталитических и рентгенографических данных можно, по-видимому, сделать предположение, что реакция разложения изопропилового спирта на ZnSe сама по себе не вызывает структурных изменений образца, а наблюдаемые химические превращения обусловлены примесями в исходном образце и температурными условиями. Малая активность ZnO и прокаленного препарата ZnSe указывает на то, что каталитической активной фазой в данном случае является действительно ZnSe.

Рассмотрение рентгенограмм теллурида цинка (фиг. 11) показало, что исходный и работавший образцы по фазовому составу и дисперсности существенно не отличаются и оба содержат кубический ZnTe с параметром решетки 6,07 Å и небольшое количество TeO_2. Очень слабое увеличение интенсивности дифракционных отражений TeO_2 на рентгенограмме работавшего образца можно объяснить рекристаллизацией ее под влиянием температуры. На основании этих данных можно считать, что разложение изопропилового спирта протекает на ZnTe, не вызывая изменений в его рентгеновской структуре. Чистый теллур каталитически мало активен, и активной фазой в случае теллуристого цинка является, по-видимому, сам ZnTe.

Пользуемся случаем выразить М. С. Беленькому и Н. А. Горюновой нашу признательность за предоставленные препараты.

ВЫВОДЫ

1. Изучено разложение изопропилового спирта на ZnSe и ZnTe в интервале температур 20—140°. Реакция протекает в основном в сторону дегидрирования.
2. При реакции наблюдается снижение каталитической активности ZnSe и ZnTe. Энергия активации дегидрирования спирта на ZnSe возрастает от 15 до 21 *ккал/мол.*
3. Образец ZnSe, прокаленный на воздухе при 600°, менее активен,

чем непрокаленный образец. Элементарный теллур имеет низкую каталитическую активность.

4. Рентгенографическое и электронографическое исследование показало в сопоставлении с термодинамическими характеристиками, что фазовые изменения катализатора вызваны примесями в исходном образце и влиянием температуры, а не протеканием каталитической реакции.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
1.VI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. О. В. Крылов, С. З. Рогинский и Е. А. Фокина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 668.
2. О. В. Крылов, С. З. Рогинский и Е. А. Фокина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 422.
3. О. В. Крылов и Е. А. Фокина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 266
4. А. М. Рубинштейн, С. Г. Куликов и Б. А. Захаров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 587.
5. В. В. Коробов и А. В. Фрост, Свободные энергии органических соединений, М., МГУ, 1950.
6. C. T. H. Stoddart, C. Kemball, J. Coll. Sci. 11, 532 (1956).
7. F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine, J. Jaffe, Selected values of chemical thermodinamic properties. U. S., Washington, 1952.
8. В. А. Комаров, Ж. физ. химии 27, 1748 (1953).
9. J. W. Mellor. Compr. treatise on inorg. chem. 10, 885 (1947).
10. Н. Г. Севастьянов, Сб. Рентгеновские исследования в химической промышленности, М., 1953.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 12

Д. Г. КНОРРЕ, Ю. Н. ЛЯСКОВСКАЯ, В. И. ПИУЛЬСКАЯ и Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

ТОРМОЖЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ЖИРОВ ЭФИРАМИ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Пищевые жиры, представляющие собой смесь триглицеридов насыщенных и ненасыщенных жирных кислот, при контакте с воздухом легко подвергаются окислительной порче. В связи с этим значительный интерес представляет возможность применения антиокислителей для повышения стойкости пищевых жиров к окислению. В качестве антиокислителей особенно широко используются соединения, содержащие фенольную группу: бутилоксианизол, бутилоксилтолуол, нордигидрогвайаретовая кислота, эфиры галловой кислоты. Эффективность действия фенольных антиокислителей может быть повышена добавлением синергитических антиокислителей или синергистов например некоторых аминокислот, аскорбиновой кислоты и ее производных, в частности аскорбилпальмитата.

Способность аскорбиновой кислоты задерживать развитие окислительных процессов продемонстрирована на ряде объектов. Так, аскорбиновая кислота нашла применение в пищевой промышленности в качестве вещества, способного задерживать окислительные изменения пигментов мышечной ткани и крови — миоглобина и гемоглобина [1]. Грэй и Стоун [2] взяли патент на повышение стойкости к окислению жировых эмульсий путем обработки их аскорбиновой кислотой и родственными веществами. В одной из своих работ [3] эти авторы показали, что аскорбиновая и *d*-глюкоаскорбиновая кислоты сильно тормозят окисление жировых веществ, находящихся в контакте с водой. Голумбик и Маттил [4] обнаружили, что как сама аскорбиновая кислота, так в особенности ее смеси с токоферолом являются эффективными ингибиторами окисления лярда. Последнее обстоятельство указывает на наличие у аскорбиновой кислоты синергитических свойств. Калкинс и Маттил [5] исследовали синергизм аскорбиновой кислоты с хинонами в стабилизации этиловых эфиров жирных кислот свиного жира.

Особый интерес для задержки окислительной порчи жиров представляют жирорастворимые производные аскорбиновой кислоты — ее эфиры с алифатическими карбоновыми кислотами — пальмитиновой, стеариновой, миристиновой, лауриновой и другими, общая формула которых может быть представлена в виде:

```
           OH   OH  H
           |    |   |
O = C — C = C — C — CHOH — CH2OCOR,
    └──────O────────┘
```

где R — остаток жирной кислоты. Ряд таких производных был синтезирован Уэлсом и Суэрном [6—8], Суэрном, Стертоном, Терером и Уэлсом [9] и Уэлсом и Рименшнейдером [10] в США. Было установлено, что эти эфиры повышают стойкость к окислению лярда, хлопкового масла и других жиров, особенно в присутствии токоферолов и фосфолипидов [11].

Однако они не тормозят окислительных процессов в тех случаях, когда при технологической переработке в жирах и маслах природные токофе-

ролы и фосфолипиды не могли сохраниться. Все это опять-таки указывает на наличие у жирорастворимых эфиров аскорбиновой кислоты синергитических свойств, благодаря чему они рекомендуются, а в некоторых странах нашли практическое применение в качестве синергитических антиокислителей для жиров, масел и близких к ним веществ [12—19].

Следить за окислительными изменениями, происходящими в жире, удобно, изучая накопление в системе первичных продуктов окисления — перекисей. При этом в качестве характеристики скорости процесса можно взять время достижения определенного значения перекисного числа, например 0,1. Выбор этого значения связан с тем, что, во-первых, именно топленый животный жир, окисленный до такой степени, перестает быть пригодным к употреблению в пищу и, кроме того, приблизительно по достижении такого перекисного числа в системе начинается весьма резкое развитие процессов окисления, т. е. оно вступает в новую фазу — фазу быстрого глубокого окисления. Эффективность того или иного вещества в качестве антиокислителя можно характеризовать отношением времени достижения перекисного числа 0,1 системой, содержащей и не содержащей антиокислителя: τ/τ_0.

Поскольку практически с окислением жира приходится сталкиваться при комнатной температуре или при температуре холодильников, то важно знать эффективность антиокислителей именно в этих условиях. Однако, как мы показали в нашей работе [20] по изучению действия трет. бутилоксианизола на окисление топленого свиного жира, эта величина не зависит от температуры, что позволяет проводить испытания антиокислителей ускоренным методом, проводя окисление при температурах 80—120°, когда значение перекисного числа 0,1 достигается в течение нескольких часов.

В настоящей работе с помощью ускоренного кинетического метода окисления при повышенной температуре [21] были исследованы антиокислительные свойства аскорбилпальмитата и смесей аскорбилпальмитата с трет. бутилоксианизолом при окислении топленого свиного жира. Была также выяснена возможность замены пальмитиновой кислоты при приготовлении антиокислителя смесью н. кислот, полученных окислением парафина (фракция C_{14}— C_{16}).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

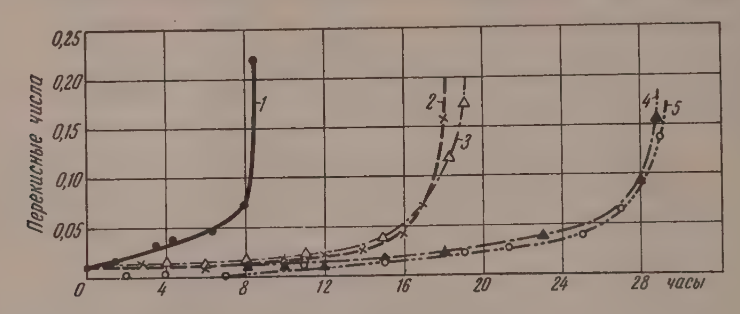
Для получения аскорбилпальмитата в коническую колбу на 250 *мл* помещали 8,8 *г* аскорбиновой кислоты, 9,9 *г* пальмитиновой кислоты и 100 *мл* 95%-ной серной кислоты, содержимое перемешивалось и оставлялось на 16—18 час. при комнатной температуре. Смесь при энергичном перемешивании вливали в 500 *г* толченого льда, перемешивание велось до момента застывания верхнего слоя. Затем смесь экстрагировалась серным эфиром, эфирная вытяжка промывалась водой до нейтральной реакции, сушилась над прокаленным сульфатом натрия, и эфир отгонялся. Остаток после отгона эфира растирался в порошок и промывался (декантацией) четырьмя порциями по 75 *мл* петролейного эфира (т. кип. 35—60°) для удаления остатка пальмитиновой кислоты. Выход продукта с температурой плавления от 88—89° до 91—92° колеблется от синтеза к синтезу в пределах 8—22% от теорет.

Таким же методом приготовлялись эфиры аскорбиновой кислоты с фракцией C_{14}— C_{16} синтетических жирных кислот, полученных окислением парафина. Бутилоксианизол синтезировался путем алкилирования *p*-оксианизола изобутиленом в среде серной или фосфорной кислот.

Окисление проводилось в окислительной ячейке, помещенной в термостат. Воздух, выходящий из впаянного в дно ячейки пористого стеклянного фильтра барботировался через расплавленный жир. Время от времени из ячейки отбирались пробы жира и в них определялись пере-

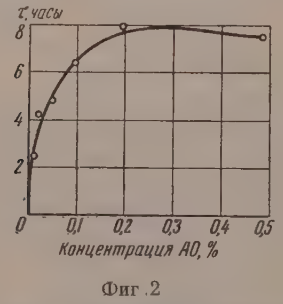
кисные числа обычным йодометрическим методом. Окисление велось до достижения перекисных чисел порядка нескольких десятых; перекисные числа выражали в процентах йода.

На фиг. 1 приведены кинетические кривые окисления свиного жира без антиокислителя и с различными препаратами эфиров аскорбиновой кислоты. Как видно, активность препаратов различна, причем образец, полученный с применением смеси синтетических жирных кислот, не уступает по своим качествам лучшему из образцов аскорбилпальмитата.

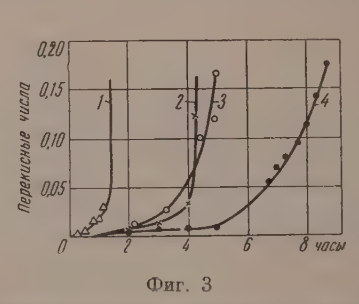


Фиг. 1. Кинетические кривые окисления свиного топленого жира с добавлением разных препаратов эфиров аскорбиновой кислоты: *1* — без добавки (контроль); *2* — добавлено 0,02% аскорбилпальмитата (препарат № 1); *3* — добавлено 0,02% аскорбилпальмитата (препарат № 2); *4* — добавлено 0,02% аскорбилпальмитата (препарат № 3); *5* — добавлено 0,02 % препарата эфиров аскорбиновой кислоты, приготовленного со смесью синтетических жирных кислот. Температура окисления 100°

На фиг. 2 показано влияние концентрации аскорбилпальмитата на стойкость свиного жира к окислению. Из фиг. 2 следует, что время τ достижения перекисного числа 0,1 растет с ростом концентрации аскорбилпальмитата лишь до известного предела и дальнейшее увеличение концентрации оказывается неэффективным.



Фиг. 2



Фиг. 3

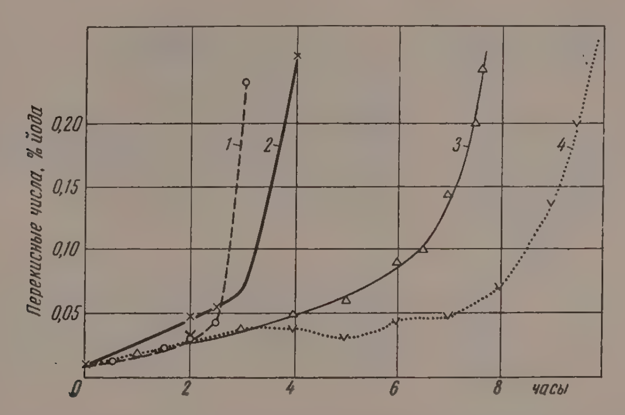
Фиг. 2. Зависимость между концентрацией аскорбилпальмитата и временем τ достижения перекисного числа 0,1 для свиного топленого жира

Фиг. 3. Кинетические кривые окисления топленого свиного жира: *1* — без добавки (контроль); *2* — с добавкой 0,02% аскорбилпальмитата; *3* — с добавкой 0,01% трет. бутилоксианизола; *4* — с добавкой 0,02% аскорбилпальмитата + 0,01% трет. бутилоксианизола. Температура окисления 121°

На фиг. 3 сопоставлено действие на один и тот же образец топленого свиного жира 0,01% трет. бутилоксианизола, 0,02% аскорбилпальмитата и смеси 0,01% трет. бутилоксианизола и 0,02% аскорбилпальмитата. Как видно из фиг. 3, аскорбилпальмитат значительно задерживает окисление топленого свиного жира, в данном случае его эффективность близка

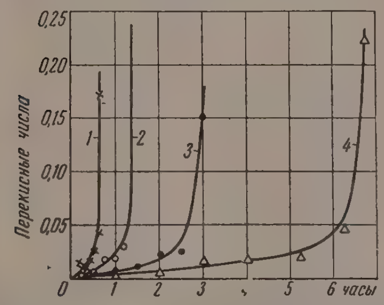
к трет. бутилоксианизолу. Особенно же эффективным является применение смеси обоих антиокислителей.

По отдельности аскорбилпальмитат и бутилоксианизол в примененных концентрациях и с данным образцом жира дают удлинение времени достижения перекисного числа 0,1 на 2,8 и 3,0 часа соответственно, а при одновременном их присутствии на 6,7 часа. Таким образом, аскорбилпальмитат проявляет некоторый синергизм по отношению к бутилоксианизолу.

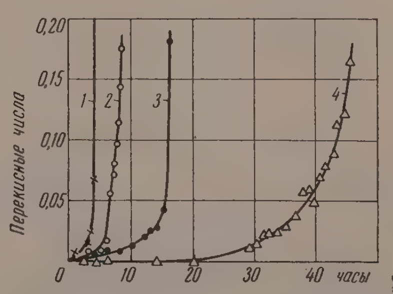


Фиг. 4. Кинетические кривые окисления топленого говяжьего жира: *1* — без добавки (контроль); *2* — с добавкой 0,02% аскорбилпальмитата; *3* — с добавкой 0,015% бутилоксианизола; *4* — с добавкой смеси 0,02% аскорбилпальмитата и 0,015% бутилоксианизола. Температура окисления 120°

Смесь аскорбинового эфира с трет. бутилоксианизолом проявляет также некоторый синергизм и в тех образцах жира, окисление которых лишь слабо ингибируется аскорбилпальмитатом. На фиг. 4 показана кинетика окисления образца говяжьего жира в присутствии 0,015%



Фиг. 5. Кинетические кривые окисления топленого свиного жира при разных температурах: *1* — 131°; *2* — 121°; *3* — 111°, *4* — 100°



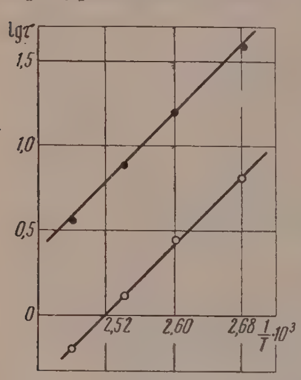
Фиг. 6. Кинетические кривые окисления топленого свиного жира в присутствии 0,01% бутилоксианизола и 0,02% аскорбилпальмитата при разных температурах: *1* — 131°; *2* — 121°; *3* — 111°; *4* — 100°

бутилоксианизола, 0,02% аскорбилпальмитата и смеси 0,015% бутилоксианизола и 0,02% аскорбилпальмитата. Из ряда испытанных образцов говяжьего жира специально выбран образец, окисление которого лишь в слабой степени ингибируется аскорбилпальмитатом в концентрации 0,02%. Добавка 0,02% аскорбилпальмитата лишь на 0,6 часа (в 1,2 раза) удлиняет время достижения перекисного числа 0,1, трет. бутилоксиани-

зол в тех же условиях удлиняет время окисления на 4,8 часа (в 2,5 раза). Добавка смеси тех же количеств обоих веществ опять-таки оказывается более эффективной, чем добавка их по отдельности, причем период окисления удлиняется на 6,8 часа по сравнению с контрольным образцом.

Таким образом, в этой системе аскорбилпальмитат, по-видимому, также обладает некоторым синергизмом по отношению к трет. бутилоксианизолу.

Чтобы установить, зависит ли эффективность антиокислителя от температуры, нами были сняты кинетические кривые окисления свиного жира при четырех температурах со смесью 0,01% трет. бутилоксианизола и 0,02% аскорбилпальмитата и без антиокислительной смеси (фиг. 5 и 6). В таблице приведены времена τ достижения перекисного числа 0,1 в присутствии антиокислителя и без него.



Фиг. 7. Зависимость времени τ достижения перекисного числа от температуры для топленого свиного жира без ингибитора и в присутствии 0,01% бутилоксианизола + 0,02% аскорбилпальмитата

По опытным данным таблицы отношение этих времен практически не зависит от температуры. Это же подтверждается определением энергии активации окисления. Для вычисления энергии активации принято, что скорость реакции обратно пропорциональна τ, так как скорость химической реакции растет с температурой в соответствии с уравнением Аррениуса

$$w = Ae^{-\frac{E}{RT}},$$

то τ должно падать с повышением температуры по закону

$$\tau = Be^{\frac{E}{RT}}$$

и должна наблюдаться линейная зависимость $\lg \tau$ от $\frac{1}{T}$. Из фиг. 7 видно, что эта зависимость хорошо выполняется, причем прямые линии, полученные соответственно для окисления в присутствии и в отсутствие антиокислителя, практически параллельны. Энергии активации равны соответственно 23,6 *ккал/моль* в присутствии смеси антиокислителей и 23,1 *ккал/моль* без антиокислителей, т. е. практически совпадают.

Таблица

Время τ достижения перекисного числа 0,1 при окислении топленого свиного жира

Температура в °C	Время в часах		
	τ_0 без антиокислителя	τ_a с антиокислителем	$\frac{\tau_a}{\tau_0}$
100	6,5	43,2	6,6
111	2,85	16,0	5,6
121	1,35	7,8	5,8
131	0,63	4,0	6,3

ВЫВОДЫ

1. Аскорбилпальмитат в смеси с трет. бутилоксианизолом эффективно тормозит процессы окисления кислородом воздуха топленых животных жиров.

2. Замена пальмитиновой кислоты на смесь синтетических жирных кислот (фракция C_{14}— C_{16}) при приготовлении эфиров аскорбиновой кислоты не ухудшает антиокислительных свойств препарата.

3. Эффективность смеси 0,01% трет. бутилоксианизола и 0,02% аскорбилпальмитата в качестве антиокислителя топленых животных жиров не зависит от температуры окисления.

Институт химической физики
Академии наук СССР
и Всесоюзный научно-исследовательский институт
мясной промышленности МПМ и МП СССР

Поступило
22.V.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. W. M. Watts, Advances in Food Research, 5. Academic Press Inc., Publischer N. Y., 1954.
2. P. P. Gray, J. Stone, Амер. пат. 2.159, 986 (1939); Chem. Zbl. 11, 2484 (1939).
3. P. P. Gray, J. Stone, Food Industries 11. 626 (1939).
4. C. Golumbie, A. H. Mattill, J. Amer. Chem. Soc. 63, 1279 (1941).
5. V. P. Calkins, H. A. Mattill, J. Amer. Chem. Soc. 66, 239 (1944).
6. P. A. Wells, D. Swern. Амер. пат. 2, 350, 435 (1944); Chem. Abstr. 38, 4958 (1944).
7. P. Wells, D. Swern, Амер. пат. 2, 408, 897 (1946); Chem. abstr. 41, 777 (19478
8. P. A. Wells, D. Swern, Амер. пат. 2, 408, 182 (1946); Chem. abstr. 41, 123. (1947).
9. D. Swern, A. J. Stirton, J. Turer, R. A. Wells, Oil and Soap 20, 224 (1943).
10. P. A. Wells, R. W. Riemenschneider, Амер. пат. 2, 368, 435 (1945), Chem. abstr. 38, 4409 (1945).
11. R. W. Riemenschneider, J. Turer, P. A. Wells, W. C. Ault, Oil and Soap 21, 47 (1944).
12. R. W. Riemenschneider, J. Turer. Амер. пат. 2, 440, 383 (1948); Chem. abstrs. 42, 5694 (1948).
13. R. Dalmau, Afinidad 28, 205 (1951); Chem. abstrs 46, 10645 (1952).
14. B. Siegfried, R. Schneider, Pharmac. acta helv. 28, 132 (1953).
15. A. Hérisset, Trav. lab. maticre méd. et pharmacol. écoleplei exercice méd. et pharm, Angers, № 1,4; № 2,4 (1954); Chem. abstrs. 49, 6624 (1955).
16. L. O. Spetsig, Acta Chem. Seand. 8, 1643 (1954).
17. R. Marcuse, Fette und Seifen 54, 530 (1952).
18. H. Raeithel, Fette, Seifen, Anstrichmit. 57, 799 (1955).
19. F. D. Tollenaar, H. J. Vos, Fette, Seifen, Anstrichmit. 58, 112 (1956).
20. Н. Эмануэль, Д. Кнорре, Ю. Лясковская и В. Пиульская, Мясная индустрия СССР, № 5, 44 (1955).
21. Н. Эмануэль, Д. Кнорре, Ю. Лясковская и В. Пиульская, Мясная индустрия СССР, № 6, 47 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 12

К. Т. ПОРОШИН, Ю. И. ХУРГИН и Н. И. ПРОХОРОВА

КИНЕТИКА И ХИМИЗМ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ЭФИРОВ α-АМИНОКИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 7. КИНЕТИКА ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА ПРОДУКТОВ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА ГЛИЦИНА В ПРИСУТСТВИИ АНГИДРИДА N-КАРБОКСИГЛИЦИНА

Синтетические полипептиды (поли-α-аминокислоты) обычно получаются из производных α-аминокислот под действием специфических инициаторов. В нашем предыдущем сообщении был предложен механизм поликонденсации эфиров α-аминокислот для случая инициирования двуокисью углерода [1]. При этом было показано, что при поликонденсации симметричный карбамат (I) $R'OOC \cdot CHR \cdot NH_3^+ \cdot {}^-OOC \cdot NH \cdot CHR \cdot COOR'$ взаимодействует с эфирами аминокислот или пептидов с образованием простых несимметричных карбаматов (II)$R'OOC \cdot CHR \cdot NH_3^+ \cdot {}^-OOC(NH \cdot \cdot CHRCO)_nOR'$. При этом активным промежуточным соединением является карбамат (I), который количественно образуется при взаимодействии двуокиси углерода с эфирами α-аминокислот [2, 3]. При распаде промежуточных несимметричных карбаматов (II) образуются пептиды, содержащие на один аминокислотный остаток больше, чем исходный эфир пептида (или аминокислоты), вступивший в реакцию с простым карбаматом (I). Таким образом, при поликонденсации эфиров α-аминокислот ведущую роль играют производные N-карбокси-α-аминокислот [карбаматы (I) и (II)].

Для получения поли-α-аминокислот наиболее широко используются ангидриды N-карбокси-α-аминокислот (III)

```
         O
        //
RC----C
|       \
|        O
|       /
HN----C
        \\
         O
```

(III)

При поликонденсации ангидридов N-карбоксиаминокислот, наряду с другими, используются различные гидроксил- и аминосодержащие инициаторы. Исследование механизма инициирования под действием различных аминов было проведено Баллардом и Бамфордом [4, 5]. Блаут и Доти с сотрудниками [6, 7] установили влияние относительной концентрации аминов, их природы, а также таких условий реакции, как температура, природа растворителя, концентрация реагирующих веществ и т. д. на состав и пространственную конфигурацию продуктов реакции. Кинетика поликонденсации исследовалась Баллардом и Бамфордом [4], Уоэлеем и Уотсоном [8], Брейтенбахом и Аллингером [9] и др. Исследуя кинетика поликонденсации ангидрида γ-бензилового эфира N-карбоксиглютаминовой кислоты при малых относительных концентрациях инициатора,

Доти и Лундберг [10] нашли, что в соответствии с данными других авторов реакция расхода ангидрида (III) проходит по первому порядку. Однако, когда средняя степень полимеризации продуктов достигает 6—8, величина константы скорости скачкообразно увеличивается в 4—6 раз, в зависимости от условий опыта. При этом следует отметить, что анализ данных Доти и Лундберга [10] показывает, что в самом начале реакции должна наблюдаться очень быстрая фаза, так как при экстраполяции первого (медленного) участка кинетической прямой (в полулогарифмическом масштабе) ось абсцисс пересекается этой прямой ниже точки, соответствующей начальной концентрации ангидрида.

Наряду с другими аминами в качестве инициаторов иногда используют α-аминокислоты или пептиды с замещенной карбоксильной группой — амиды [4] и эфиры [11] этих соединений. Кроме того, взаимодействие эфиров α-аминокислот и ангидридов N-карбокси-α-аминокислот может быть использовано для синтеза ди- и трипептидов заданного строения [12]. Но из-за низкого выхода и побочных реакций: поликонденсации эфиров и образования дикетопиперазинов этот метод синтеза не получил заметного распространения. При замене ангидрида (III) на соответствующий дитиоаналог—2-тио-5-тиазолидон, Кук и Леви [13] осуществили эту реакцию с большим успехом. При этом синтезе пептидов промежуточными соединениями являются несимметричные карбаматы (II) или соответствующие дитиокарбаматы. Соединения типа карбаматов (II) были выделены и охарактеризованы некоторыми авторами [2, 3, 12, 14]. Возможность образования карбаматов (II) при полимеризации ангидридов N-карбокси-α-аминокислот обсуждается Баллардом и Бамфордом [4]. Таким образом, одинаковые активные промежуточные соединения карбаматы (II) образуются как при полимеризации ангидридов N-карбокси-α-аминокислот под действием аминных инициаторов, так и при поликонденсации эфиров α-аминокислот в присутствии двуокиси углерода.

Ранее нами [15] была показана возможность совместной поликонденсации ангидрида N-карбоксиглицина и этилового эфира глицина. При небольших относительных количествах ангидрида N-карбоксиглицина, последний является инициатором поликонденсации этилового эфира глицина. Тогда же нами была предложена схема взаимного инициирования при совместной поликонденсации.

Согласно этой схеме в результате взаимодействия эфира аминокислоты с ангидридом N-карбоксиаминокислоты в начале быстро образуется несимметричный карбамат (II) ($n = 2$), который распадается с выделением CO_2, эфира дипептида и эфира аминокислоты. В дальнейшем реакция проходит по предложенному ранее механизму [1] поликонденсации эфиров α-аминокислот в присутствии двуокиси углерода. Инициирование полимеризации ангидридов N-карбокси-α-аминокислот выделившимся спиртом не играет существенной роли, так как к моменту накопления сколько-нибудь значительного количества спирта весь ангидрид оказывается израсходованным. Поэтому в начале реакции должно быстро связываться некоторое количество эфира аминокислоты с образованием первичного промежуточного карбамата. В дальнейшем этиловый эфир глицина медленно расходуется на удлинение образовавшихся пептидных цепей и на образование новых по механизму поликонденсации эфиров α-аминокислот [1], на что указывает наличие в продуктах поликонденсации значительного количества дикетопиперазина, который является типичным продуктом поликонденсации эфиров α-аминокислот. При полимеризации ангидридов N-карбокси-α-аминокислот дикетопиперазин образуется в малых количествах [16, 17] (для увеличения выхода дикетопиперазина требуются специальные жесткие условия [18]).

В первой фазе реакции ангидрид N-карбокси-α-аминокислоты следующим образом взаимодействует с эфиром α-аминокислоты [4, 14], который на этой стадии реагирует как первичный амин:

$$\begin{matrix} CHR-CO \\ | \qquad\quad >O \\ NH-CO \end{matrix} + NH_2\cdot CHR\cdot COOR' \rightleftarrows \begin{matrix} NH\cdot CHR\cdot COOR' \\ | \\ CHR-C-OH \\ | \qquad\quad >O \\ NH-CO \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} NH\cdot CHR\cdot COOR' \\ | \\ CHR-C-O\vdots H \\ | \qquad\quad >O \\ NH-CO \end{matrix} \; NH_2\cdot CHR\cdot COOR' \rightarrow R'OOC\cdot CHR\cdot NH_3^{+}\,{}^{-}OOC\cdot NH\cdot CHR\cdot CO\cdot NH\cdot CHR\cdot COOR'$$

Во второй, более медленной фазе поликонденсация эфиров α-аминокислот в присутствии ангидрида N-карбоксиаминокислоты протекает согласно механизму поликонденсации эфиров α-аминокислот в присутствии двуокиси углерода [1] также с образованием промежуточных карбаматов.

Таким образом, можно представить, что механизм совместной поликонденсации протекает по следующей схеме; причем последовательность реакций (1)—(2) характеризует первую стадию реакции, а (4)—(9) — вторую.

$$NH_2\cdot CHR\cdot COOR' \xrightarrow{(1)} \begin{matrix} HN-CO \\ | \qquad\quad >O \\ HRC-CO \end{matrix} \xrightarrow{(2)} R'OOC\cdot CHR\cdot NH_3^{+}\,{}^{-}OOC(NH\cdot CHR\cdot CO)_2OR' \xrightarrow{(3)} H(NH\cdot CHR\cdot CO)_2OR' \rightarrow \cdots$$

$$\xrightarrow{(9)} \begin{matrix} NH \\ OC \quad CHR \\ RHC \quad CO \\ NH \end{matrix}$$

$$NH_2\cdot CHR\cdot COOR' \xrightarrow{(4)} R'OOC\cdot CHR\cdot NH_3^{+}\,{}^{-}OOC\cdot NH\cdot CHR\cdot COOR' \xrightarrow[(5)]{+NH_2\cdot CHR\cdot COOR'} \ldots;\quad \xrightarrow{(6)} H(NH\cdot CHR\cdot CO)_2OR'$$

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования кинетики совместной поликонденсации эфира α-аминокислоты и ангидрида N-карбокси-α-аминокислоты на примере производных глицина и влияния относительной концентрации ангидрида (А/Э) на состав продуктов реакции.

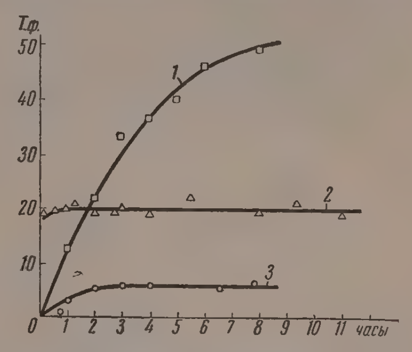
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Совместная поликонденсация этилового эфира глицина инициировалась добавлением ангидрида N-карбоксиглицина. Так как поликонденсация протекает энергично, реакционная масса сравнительно быстро затвердевает, и реакция идет в гетерогенной среде. Поэтому оказалось более удобным исследовать эту реакцию в растворе. В качестве растворителя был выбран диоксан, в котором хорошо растворимы исходные продукты (ангидрид N-карбоксиглицина и эфир глицина) и значительная часть продуктов реакции. Кроме того, благодаря высокой точке замерзания диоксана (9°), реакцию можно остановить в нужный момент; с другой стороны, при выделении твердых продуктов реакции диоксан быстро и полностью удаляется в вакууме при относительно низкой температуре, благодаря чему удается избежать дальнейшей поликонденсации.

Большая часть опытов проводилась в 5%-ном растворе исходных продуктов в диоксане, так как в этом случае ангидрид еще хорошо растворим при комнатной температуре, а сравнительно небольшое количество растворителя позволяет быстро выделить продукты реакции. При изменении содержания исходных веществ в пределах от 0,5 до 10% оказалось, что количество растворителя существенно не влияет на ход реакции.

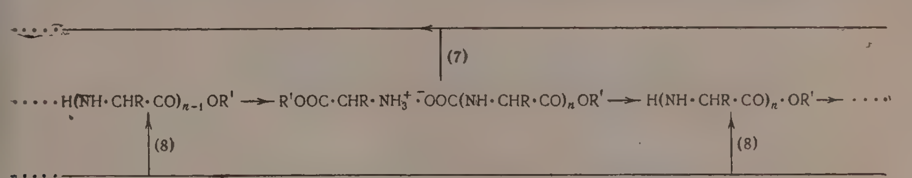
Для постановки опытов точная навеска ангидрида растворялась в определенном количестве сухого диоксана, к раствору добавлялось нужное

количество этилового эфира глицина. Реакция проводилась в плотно закрытых колбах при температуре 40°, которая была принята при изучении поликонденсации эфиров α-аминокислот в присутствии двуокиси углерода. Изменение температуры от 20 до 60° не оказывает заметного влияния на качественный состав продуктов реакции. По окончании реакции растворитель отгонялся в вакууме (10 *мм*) при температуре бани 30°.



Фиг. 1. Выход в процентах продуктов совместной поликонденсации: (1 — А/Э = 0,08 (в блоке); 2 — А/Э = 0,5 в 5%-ном растворе; 3 — А/Э = 0,08 (в 5%-ном растворе)

Сухой остаток перетирался с абсолютным эфиром. При этом, как было показано ранее [12], в эфир полностью переходит этиловый эфир глици-

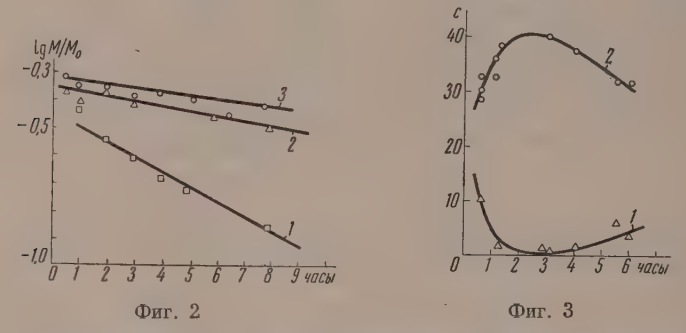


на, в то время как остальные продукты остаются в осадке. Осадок (твердая фаза) взвешивался. Выход твердой фазы (Т. Ф.) показан на фиг. 1. Полнота и избирательность экстракции проверялась хроматографически. Количество непрореагировавшего этилового эфира глицина определялось по ранее описанному методу [19].

Качественный состав продуктов поликонденсации изучался хроматографически, а методом дифференцированного титрования определялось содержание тетра-, трипептидной фракций и дикетопиперазина [20]. Средняя степень поликонденсации определялась путем измерения аминного азота по Ван-Сляйку. Определение количества непрореагировавшего ангидрида N-карбоксиглицина обычно производится титрованием метилатом натрия [21]. Однако, нами было обнаружено, что наряду с ангидридами N-карбоксиаминокислот, метилатом натрия титруются также промежуточные продукты поликонденсации — симметричные и несимметричные карбаматы. Для проверки этого были синтезированы симметричные карбаматы этиловых эфиров глицина [3] и глицилглицина [2]. Эти карбаматы количественно оттитровывались метилатом натрия в безводной среде. Таким образом, результаты титрования метилатом натрия указывают на содержание в продуктах конденсации суммарного количества карбаматов и ангидрида N-карбокси-α-аминокислоты. Ангидрид N-карбоксиглицина реагирует с эфиром глицина крайне быстро и поэтому в продуктах поликонденсации этим методом, вероятно, обнаруживаются только карбаматы. Хроматографический анализ показал, что состав продуктов поликонденсации этилового эфира глицина, инициируемой добавлением как двуокиси углерода, так и ангидрида N-карбоксиглицина, совпадает [15]. При хроматографическом исследовании продуктов поликонденсации в присутствии ангидрида N-карбоксиглицина ранее было обнаружено (в отличие от поликонденсации в присутствии двуокиси

углерода) заметное количество эфира дипептида. Так как механизмы поликонденсации в обоих случаях имеют ряд общих черт, раньше всего реакция изучалась в условиях, близких к тем, которые были приняты для поликонденсации в присутствии двуокиси углерода [19]. Основной характеристикой условий реакции являлось отношение начальных молярных концентраций ангидрида N-карбоксиглицина и этилового эфира глицина (А/Э).

В первую очередь была изучена совместная поликонденсация при А/Э = 0,08. Основным показателем глубины реакции является количество вступившего в реакцию этилового эфира глицина и концентрация



Фиг. 2 Фиг. 3

Фиг. 2. Кинетика связывания этилового эфира глицина в ходе совместной поликонденсации: *1* —А/Э = 0,08 (в блоке); *2* —А/Э = 0,5 (в 5%-ном растворе); *3* —А/Э = 0,08 (в 5%-ном растворе)

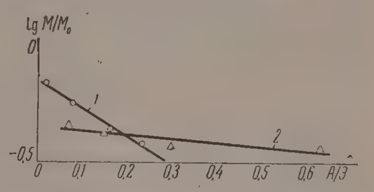
Фиг. 3. Содержание в твердой фазе продуктов совместной поликонденсации (А / Э = 0,5) эфиров: *1* — дипептида; *2* — трипептида (в %)

конечных аминных групп. Результаты измерений количества непрореагировавшего этилового эфира глицина (мономера) при разных временах реакции показаны на фиг. 2. Из приведенных данных видно, что реакция распадается на две стадии: первая — быстрая, заканчивающаяся в течение первых 5—10 мин., когда сравнительно быстро в реакцию вступает ~30% исходного мономера. На второй стадии реакции мономер расходуется медленнее, причем на этой стадии расход мономера подчиняется кинетике реакции первого порядка. Величина константы скорости реакции зависит от концентрации исходных веществ в диоксане. Для растворов с концентрацией исходных веществ от 1 до 5% величина константы скорости имеет порядок 10^{-7} сек$^{-1}$. Константа скорости для реакции, проведенной при добавлении твердого ангидрида N-карбоксиглицина к этиловому эфиру глицина (реакция в блоке) равна $3{,}3 \cdot 10^{-5}$ сек$^{-1}$.

В продуктах поликонденсации после удаления мономеров (ангидрида и этилового эфира глицина) содержание аминного азота снижается от 4,8% в начале реакции до 0,7% в конце. Если учесть, что в продуктах поликонденсации имеется ~10% дикетопиперазина, средняя степень полимеризации изменяется от 3,8 до 5,2 в конце реакции, что совпадает с той же величиной для продуктов поликонденсации этилового эфира глицина в присутствии CO_2 [19]. Действительно, хроматографическое исследование показывает, что хотя среди продуктов совместной поликонденсации имеются сравнительно длинные пептиды, основную массу составляют низшие пептиды, т. е. ди- и трипептиды. Для изучения состава продуктов совместной поликонденсации был использован, кроме метода дифференцированного титрования [20], специально разработанный метод определения дипептида, основанный на различиях в спектрах поглощения их медных биуретовых комплексов. Ранее нами было по-

казано, что в продуктах совместной поликонденсации отсутствуют свободные пептиды, а содержатся только эфиры пептидов. Исходя из этого, рассчитывалась весовая концентрация ди- и трипептида (фиг. 3).

При изучении поликонденсации при А/Э = 0,5 было обнаружено, что концентрация дикетопиперазина, начиная с 0,5 и до 12 час., остается неизменной (~11% в твердой фазе). Содержание три- и «тетрапептидной» фракций также остается постоянным, составляя соответственно ~30 и 40% твердой фазы. Расход мономера может объясняться сравнительно медленным ростом длины пептидов, входящих в состав «тетрапептидной» фракции. Качественное исследование при помощи хроматографии на бумаге показало на некоторое увеличение содержания пента- и гексапептидов в продуктах поликонденсации. Таким образом, при А/Э = 0,5 в 5%-ном растворе реакция заканчивается в основном непосредственно после сливания растворов этилового эфира глицина и ангидрида N-карбоксиглицина, которое сопровождается образованием довольно плотного осадка. В начальный момент вступает в реакцию ~50% исходного количества этилового эфира глицина (фиг. 1, кривая *3*). При А/Э = 0,08 также наблюдается две стадии реакции. Быстрая стадия заканчивается в течение первого часа реакции. На этой стадии расход мономера подчиняется кинетике реакций первого порядка с константой скорости $1{,}64 \cdot 10^{-4}$ сек$^{-1}$. Мономер расходуется на образование трипептидов и «тетрапептидной фракции», в то время как содержание дикетопиперазина в твердой фазе снижается от 15 до 13%, а на дальнейших стадиях его содержание продолжает снижаться до 11%. Вероятно, дикетопиперазин образуется на самых первых стадиях реакции, а в дальнейшем, когда другие продукты реакции накапливаются быстрее, содержание дикетопиперазина в твердой фазе снижается.



Фиг. 4. Влияние А/Э на скорость связывания мономера: *1* — в блоке, *2* — в растворе

Параллельно были поставлены опыты без растворителя (в блоке). Все процессы при этом протекают значительно быстрее, чем в растворе, хотя качественно от них не отличаются.

Сравнение полученных результатов с данными исследования поликонденсации этилового эфира глицина в присутствии двуокиси углерода [19] показывает, что закономерности протекания обоих процессов в основном одинаковы. Однако на первой стадии поликонденсации промежуточные продукты различаются: при добавке CO_2 образуется симметричный карбамат $R'OOC \cdot CHR \cdot NH_3^+ \cdot {}^-OOC \cdot NH \cdot CHR \cdot COOR'$; при инициировании ангидридом N-карбоксиаминокислоты образуется несимметричный карбамат $R'OOC \cdot CHR \cdot NH_3^+ \cdot {}^-OOC \cdot NH \cdot CHR \cdot CO \cdot NH \cdot CHR \cdot COOR'$. Это, по-видимому, и объясняет наблюдаемые различия в скоростях процессов и распределении продуктов реакции на разных этапах.

Было изучено также влияние добавки ангидрида N-карбоксиглицина в пределах А/Э от 0,07 до 0,63 в 5%-ном растворе мономеров в диоксане и в пределах с изменением А/Э от 0,04 до 0,23 в блоке. Все опыты ставились при температуре 40°, длительность опытов 4 часа. Результаты измерения количеств неизрасходованного мономера приведены на фиг. 4, из которой видно, что скорость поликонденсации растет с увеличением А/Э. С увеличением А/Э до 0,08 выход твердой фазы достигает постоянного значения — 40% для реакции в блоке и 20% для реакции в растворе.

При поликонденсации в растворе наблюдается характерное уменьшение содержания дипептида и одновременное увеличение содержания трипептида. Содержание «тетрапептидной» фракции с ростом А/Э не изменяется. Средняя степень полимеризации продуктов поликонденсации в блоке (с учетом содержания дикетопиперазина в твердой фазе) равна

5,25 и 4,7. Как хроматографическое, так и количественное изучение состава продуктов совместной поликонденсации показало на его близость к составу продуктов поликонденсации в присутствии двуокиси углерода.

Таким образом, взаимодействие ангидрида N-карбоксиаминокислоты и двуокиси углерода с эфиром α-аминокислоты проходит через одинаковые стадии и поэтому продукты этих реакций имеют одинаковый качественный состав.

ВЫВОДЫ

1. Изучен состав продуктов совместной поликонденсации этилового эфира глицина в присутствии ангидрида N-карбоксиглицина в блоке и в растворе.

2. Изучена кинетика изменения состава продуктов поликонденсации этилового эфира глицина. Установлено влияние относительной концентрации ангидрида N-карбоксиглицина, температуры и количества растворителя.

3. Найдены две стадии реакции, наличие которых может быть объяснено механизмом взаимного инициирования.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
26.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко и Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 642.
2. Т. Д. Козаренко, К. Т. Порошин и Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 640.
3. M. Frankel, E. Katchalsky, J. Amer. Chem. Soc. 65, 1670 (1943).
4. D. G. H. Ballard, C. H. Bamford., Proc. Royal. Soc. A223, 495 (1954); A236, 495 (1954); A236, 1206 (1956).
5. D. G. H. Ballard, C. H. Bamford, J. Chem. Soc. 1956, 381.
6. E. R. Blaut, R. H. Karlson, P. Doty, B. Hargitay, J. Amer. chem. Soc. 76, 4492 (1954).
7. E. R. Blaut, R. H. Karlson, J. Amer. Chem. Soc. 78, 941 (1956).
8. S. G. Waley, J. Watson, Proc. Roy. Soc. A199, 499 (1949).
9. J. W. Breitenbach, K. Allinger, Monatshefte chem. 84, 1103 (1953).
10. P. Doty, R. Lundberg, J. Amer. chem. Soc. 78, 4810 (1956).
11. F. Sigmund, F. Wessely, Z. physiol. chem. 157, 91 (1926).
12. L. J. Bailey, J. chem. Soc. 1950, 3461.
13. A. H. Cook, A. L. Levy, J. chem. Soc. 1956, 646.
14. K. D. Kopple, J. Amer. chem. Soc. 79, 662, (1957).
15. К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко и Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 1500.
16. К. Т. Порошин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 743.
17. L. Sluyterman, R. Labrieyre, Rec. trav. chim. 73, 347 (1954).
18. K. D. Kopple, J. J. Katz, J. Amer. chem. Soc. 78, 6199, (1956).
19. К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко и Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 974.
20. К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко и Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1955, 773; 1956, 626.
21. A. Berger, M. Sela, E. Katchalski. Analyt. chem. 25, 1554, (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 12

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, О. А. РЕУТОВ, О. А. ПТИЦЫНА и П. А. ЦУРКАН

СИНТЕЗ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЯТИВАЛЕНТНОЙ СУРЬМЫ ПУТЕМ АРИЛИРОВАНИЯ СУРЬМЯНООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ $ArSbX_2$ И Ar_2SbX ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯМИ

Как показано нами ранее [1], применяя избыток двойной диазониевой соли треххлористой сурьмы, удается направить реакцию получения сурьмяноорганических соединений, разработанную одним из нас и Кочешковым [2], в сторону образования единственного вещества — трехлористой дифенилсурьмы. Образование этого вещества, как мы предполагаем, происходит за счет арилирования арилдихлорстибина солью Мэя по схеме:

$$C_6H_5N_2Cl \cdot SbCl_3 + Zn \rightarrow C_6H_5SbCl_2 + N_2 + ZnCl_2,$$
$$C_6H_5SbCl_2 + C_6H_5N_2Cl \cdot SbCl_3 \rightarrow (C_6H_5)_2SbCl_3 + N_2 + SbCl_3.$$

С целью проверки этого предположения нами была изучена реакция фенилдихлорстибина с солью Мэя на холоду в ацетоне. Оказалось, что при этом, действительно, фенилдихлорстибин арилируется с образованием трехлористой дифенилсурьмы [3].

Так как имеющиеся в литературе весьма немногочисленные данные по арилированию сурьмяноорганических соединений диазосоединениями [4—7] носят ориентировочный характер, нами, в развитие описанной выше реакции, были подробно исследованы возможности арилирования соединений типа $ArSbX_2$ и Ar_2SbX при помощи диазосоединений и различных двойных диазониевых солей. В результате этого были найдены условия, позволяющие легко проводить реакции арилирования с высокими выходами. Изученные нами реакции могут быть суммированы следующими общими схемами: *

$$ArSbX_2 + Ar'N_2Y \rightarrow \begin{array}{ccc} Ar & & X \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & Sb & -\,X \\ & \diagup\ \diagdown & \\ Ar' & & Y \end{array} + N_2$$

$$ArSbX_2 + Ar'N_2XMeX_n \rightarrow \begin{array}{ccc} Ar & & X \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & Sb & -\,X \\ & \diagup\ \diagdown & \\ Ar' & & X \end{array} + N_2 + MeX_n$$

$$Ar_2SbX + Ar'N_2Y \rightarrow Ar - \begin{array}{ccc} Ar & & X \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & Sb & \\ & \diagup\ \diagdown & \\ Ar' & & Y \end{array} + N_2$$

$$Ar_2SbX + Ar'N_2X \cdot MeX_n \rightarrow Ar - \begin{array}{ccc} Ar & & X \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & Sb & \\ & \diagup\ \diagdown & \\ Ar' & & X \end{array} + N_2 + MeX_n$$

* Здесь X и Y означают Cl, J или CH_3COO, а Me—Sb или Zn.

Применение в качестве арилирующих средств различных веществ (арилдиазоацетаты, двойные диазониевые соли треххлористой сурьмы, двойные диазониевые соли хлористого цинка) вызвано тем обстоятельством, что каждое из этих веществ легко реагирует только с ограниченным кругом сурьмяноорганических соединений. Наименее реакционноспособными являются двойные диазониевые соли хлористого цинка, наиболее реакционноспособными — арилдиазоацетаты, однако далеко не все из них легко доступны.

При взаимодействии $ArSbCl_2$ или Ar_2SbCl с двойными диазониевыми солями легкость или даже возможность протекания реакции арилирования зависит как от характера диазониевых солей, так и от характера органических радикалов арилируемых сурьмяноорганических соединений. Так, например, реакция p-$CH_3C_6H_4$ $SbCl_2$ с $C_6H_5N_2Cl \cdot SbCl_3$ идет энергично на холоду, а реакция p-$CH_3C_6H_4SbCl_2$ с p-$CH_3C_6H_4N_2Cl \cdot SbCl_3$ не идет даже при температуре кипения ацетона, (o-$ClC_6H_4)_2SbCl$ и (o-$ClC_6H_4N_2Cl)_2ZnCl_2$, а также (o-$C_2H_5OC_6H_4)_2SbCl$ и (o-$C_2H_5OC_6H_4N_2Cl)_2ZnCl_2$ не взаимодействуют при кипячении их ацетоновых растворов, а (o-$C_2H_5OC_6H_4)_2SbCl$ и (o-$ClC_6H_4N_2Cl)_2ZnCl_2$ реагируют уже на холоду и т. п.

Среди диазониевых солей треххлористой сурьмы наилучшими реагентами являются те, в ароматическом радикале которых имеются ориентанты второго рода. Двойные диазониевые соли, в молекуле которых имеются сильные ориентанты первого рода, напротив, вовсе не вступают в реакции арилирования. Так, например, двойная соль p-$O_2NC_6H_4N_2Cl \cdot SbCl_3$ арилирует на холоду соединения типа $ArSbCl_2$ и Ar_2SbCl, независимо от характера Ar, в то время как двойная соль [p-$(CH_3)_2NC_6H_4N_2Cl]_2SbCl_3$ не реагирует ни с одним арилдихлорстибином или диарилхлорстибином даже при нагревании. Характер радикала в $ArSbCl_2$ и Ar_2SbCl также оказывает влияние на легкость реакции арилирования, но это влияние, по-видимому, менее сильное, чем влияние радикала двойной диазониевой соли.

Следует отметить, что универсальным методом синтеза смешанных сурьмяноорганических соединений типа $ArAr'SbX_3$ оказался метод, заключающийся в действии двойных диазониевых солей треххлористой сурьмы на арилдииодстибины, легко получаемые из арилстибиноксидов. Почти во всех случаях реакция протекает на холоду и приводит к образованию соответствующих сурьмяноорганических соединений с высокими выходами. Соединения $ArAr'SbX_3$ изолировались в виде диарилстибиновых кислот и идентифицировались в виде двойных диазониевых солей $ArAr'SbCl_3 \cdot Ar''N_2Cl$ по методике, разработанной одним из нас и Марковской [8]:

$$ArAr'Sb(=O)OH \xrightarrow{\text{спиртовая HCl}} ArAr'SbCl_3,$$

$$ArAr'SbCl_3 + Ar''N_2Cl \cdot FeCl_3 \rightarrow ArAr'SbCl_3 \cdot Ar''N_2Cl + FeCl_3$$

Результаты изученных нами реакций арилирования сурьмяноорганических соединений типа $ArSbX_2$ и Ar_2SbX при помощи арилдиазотатов и двойных диазониевых солей приведены в таблице.

Описываемый здесь препаративный метод синтеза веществ типа $ArAr'SbX_3$ и $Ar_2Ar'SbX_2$ является существенным дополнением разработанных нами ранее [2, 8—11] способов получения соединений этих классов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. **Получение *p*-толилдихлорстибина.** 5 *г* p-толилстибиноксида растворено в 10 *мл* ледяной уксусной кислоты при комнатной температуре. К раствору постепенно при охлаждении добавлено 15 *мл* 5 *N* HCl. При

№ по пор.	Арилируемое соединение	Арилирующее соединение	Продукт реакции (выход в %)	В виде чего идентифицирован продукт реакции (т. пл. в °С)
1	p-$CH_3C_6H_4SbCl_2$	$C_6H_5N_2OCOCH_3$	(C_6H_5)(p-C_7H_7)$Sb(O)OH$ * (92)	(C_6H_5)(p-C_7H_7)$SbCl_3$ (150—151,5)
2	p-$CH_3C_6H_4SbCl_2$	p-$CH_3C_6H_4N_2OCOCH_3$	$(CH_3C_6H_4)_2Sb(O)OH$ (20)	$(CH_3C_6H_4)_2SbCl_3$ (155)
3	p-$CH_3C_6H_4SbCl_2$	$C_6H_5N_2Cl \cdot SbCl_3$	$(C_6H_5)(CH_3C_6H_4)Sb(O)OH$ (45)	$(C_6H_5)(CH_3C_6H_4)SbCl_3 \cdot C_6H_5N_2Cl$ (63—64 с разл.)
4	p-$CH_3C_6H_4SbCl_2$	p-$ClC_6H_4N_2Cl \cdot SbCl_3$	$(CH_3C_6H_4)(ClC_6H_4)Sb(O)OH$ (45)	$(CH_3C_6H_4)(ClC_6H_4)SbCl_3$ p-$ClC_6H_4N_2Cl$ (120—121 с разл.)
5	p-$CH_3C_6H_4SbCl_2$	p-$O_2NC_6H_4N_2Cl \cdot SbCl_3$	$(CH_3C_6H_4)(O_2NC_6H_4)Sb(O)OH$ (87)	$(CH_3C_6H_4)(O_2NC_6H_4)SbCl_3 \cdot C_6H_5N_2Cl$ (74—76 с разл.)
6	p-$CH_3C_6H_4SbCl_2$	(p-$CH_3OC_6H_4N_2Cl)_2$ $ZnCl_2$	$(CH_3C_6H_4)(CH_3OC_6H_4)Sb(O)OH$ (32)	$(CH_3C_6H_4)(CH_3OC_6H_4)SbCl_3 \cdot$ p-$CH_3C_6H_4N_2Cl$ (98 с разл.)
7	$C_6H_5SbCl_2$	p-$ClC_6H_4N_2Cl \cdot SbCl_3$	$(C_6H_5)(ClC_6H_4)Sb(O)OH$ (60)	$(C_6H_5)(ClC_6H_4)SbCl_3 \cdot$ p-$ClC_6H_4N_2Cl$ (109 с разл.)
8	p-$CH_3C_6H_4SbJ_2$	p-$CH_3OC_6H_4N_2Cl \cdot SbCl_3$	$(CH_3C_6H_4)(CH_3OC_6H_4)Sb(O)OH$ (66)	$(CH_3C_6H_4)(CH_3OC_6H_4)SbCl_3 \cdot$ p-$CH_3C_6H_4N_2Cl$ (99—100 с разл.)
9	p-$CH_3C_6H_4SbJ_2$	p-$CH_3C_6H_4N_2Cl \cdot SbCl_3$	$(CH_3C_6H_4)_2Sb(O)OH$ (84)	$(CH_3C_6H_4)_2SbCl_3 \cdot$ p-$CH_3C_6H_4N_2Cl$ (103—104 с разл.)
10	p-$ClC_6H_4SbJ_2$	$C_6H_5N_2Cl \cdot SbCl_3$	$(C_6H_5)(ClC_6H_4)Sb(O)OH$ (95)	$(C_6H_5)(ClC_6H_4)SbCl_3 \cdot$ p-$CH_3C_6H_4N_2Cl$ (94—96 с разл.)
11	p-$ClC_6H_4SbJ_2$	p-$CH_3C_6H_4N_2Cl \cdot SbCl_3$	$(CH_3C_6H_4)(ClC_6H_4)Sb(O)OH$ (85)	$(CH_3C_6H_4)(ClC_6H_4)SbCl_3 \cdot$ p-$CH_3C_6H_4N_2Cl$ (102 с разл.)
12	p-$ClC_6H_4SbJ_2$	p-$CH_3OC_6H_4N_2Cl \cdot SbCl_3$	$(ClC_6H_4)(CH_3OC_6H_4)Sb(O)OH$ (69)	$(ClC_6H_4)(CH_3OC_6H_4)SbCl_3 \cdot$ p-$CH_3C_6H_4N_2Cl$ (122—124 с разл.)
13	p-$ClC_6H_4SbJ_2$	p-$ClC_6H_4N_2Cl \cdot SbCl_3$	$(ClC_6H_4)_2Sb(O)OH$ (86)	$(ClC_6H_4)_2SbCl_3 \cdot$ p-$CH_3C_6H_4N_2Cl$ (101 с разл.)
14	p-$ClC_6H_4SbJ_2$	p-$O_2NC_6H_4N_2Cl \cdot SbCl_3$	$(ClC_6H_4)(O_2NC_6H_4)Sb(O)OH$	$(ClC_6H_4)(O_2NC_6H_4)SbCl_3 \cdot$ p-$CH_3C_6H_4N_2Cl$ (103—104 с разл.)
15	$(C_6H_5)_2SbOCOCH_3$	$C_6H_5N_2OCOCH_3$	$(C_6H_5)_3Sb(OCOCH_3)_2$ (26)	$(C_6H_5)_3SbCl_2$ (142—143)
16	(p-$CH_3C_6H_4)_2$ $SbOCOCH_3$	p-$CH_3C_6H_4N_2OCOCH_3$	$(CH_3C_6H_4)_3Sb(OH)(OCOCH_3)$ (59)	$(C_7H_7)_3Sb(OH)(OCOCH_3)$ (166—167)
17	(o-$ClC_6H_4)_2SbCl$	o-$ClC_6H_4N_2Cl \cdot SbCl_3$	(o-$ClC_6H_4)_3SbCl_2$ (73; т. пл. 204—206°)	—
18	(o-$ClC_6H_4)_2SbCl$	p-$O_2NC_6H_4N_2Cl \cdot SbCl_3$	$(ClC_6H_4)(ClC_6H_4)(O_2NC_6H_4)SbCl_2$ (45; т. пл. 202°)	—
19	(o-$C_2H_5OC_6H_4)_2SbCl$	(o-$ClC_6H_4N_2Cl)_2ZnCl_2$	$(C_2H_5OC_6H_4)(C_2H_5OC_6H_4)(ClC_6H_4)SbCl_2$ (74; т. пл. 189—190°)	—
20	(o-$C_2H_5OC_6H_4)_2SbCl$	p-$O_2NC_6H_4N_2Cl \cdot SbCl_3$	$(C_2H_5OC_6H_4)(C_2H_5OC_6H_4)(O_2NC_6H_4)SbCl_2$ (82; т. пл. 230°)	—

* Все стибиновые кислоты получены в результате гидролиза образующихся соединений типа Ar Ar′ Sb X_3 водным аммиаком.

добавлении первых порций соляной кислоты выпадает осадок, который постепенно растворяется, но затем вновь выпадает осадок *p*-толилдихлорстибина; выход 3,5 *г* (58% от теорет.); т. пл. 91—92°. Литературные данные [12]: т. пл. 89—92°.

2. Взаимодействие *p*-$CH_3C_6H_4SbCl_2$ с $C_6H_5N_2CCCCH_3$. К раствору 7 *г* (0,025 *мол*) *p*-толилдихлорстибина в 50 *мл* ацетона прибавлено 8 *г* (0,05 *мол*) фенилдиазоацетата. Для начала реакции реакционная смесь нагрета на водяной бане до кипения, далее реакция протекает с саморазогреванием и заканчивается через час. Растворитель отогнан, а остаток промыт 5 *N* HCl, затем прилит 5-кратный объем холодного спирта. Нерастворившийся в спирте осадок (I), представляющий собой белое вещество, отфильтрован. Спиртовый фильтрат при хорошем внешнем охлаждении влит в раствор аммиака. Выпавшая фенил-*p*-толилстибиновая кислота отфильтрована, промыта водой, спиртом и эфиром; вес 5,6 *г* (71% от теорет.).

Найдено %:	C 48,09; 47,92; H 4,05; 3,99; Sb 37,53; 37,72
$C_{13}H_{13}O_2Sb$. Вычислено %:	C 48,34; H 4,06; Sb 37,68

При кристаллизации $C_6H_5(p\text{-}C_7H_7)SbOOH$ из 5*N* HCl получена треххлористая фенил-*p*-толилсурьма с т. пл. 150—151,5°.

Найдено %:	C 39,35; 39,30; H 3,33; 3,26
$C_{13}H_{12}Cl_3Sb$. Вычислено %:	C 39,40; H 3,05

Нерастворившийся в спирте осадок (I) представляет собой, по-видимому, частично гидролизованную треххлористую фенил-*p*-толилсурьму, так как при нагревании его с 5*N* HCl образуется $C_6H_5(p\text{-}C_7H_7)SbCl_3$. Суммарный выход, считая на фенил-*p*-толилстибиновую кислоту, 92% от теорет.

3. Взаимодействие *p*-$CH_3C_6H_4SbCl_2$ с *p*-$CH_3C_6H_4N_2CCCCH_3$. К раствору 5 *г* (0,0176 *мол*) *p*-толилдихлорстибина в 40 *мл* ацетона добавлено 5,5 *г* (0,031 *мол*) *p*-толилдиазоацетата. После кратковременного нагревания реакционной смеси до кипения начинается энергичное выделение азота и в дальнейшем реакция протекает с сильным саморазогреванием. В процессе реакции выпадает осадок двойной соли, состав которой, судя по результатам анализа, следующий: $C_7H_7Sb(OCCCH_3)_2 \cdot C_7H_7N_2OCOCH_3$. Двойная соль хорошо промыта ацетоном; вес 4,1 *г*; т. пл. 122—123° (с разложением).

От фильтрата отогнан растворитель, а к остатку, после промывания 5 *N* HCl прилито пятикратное количество спирта и 5 *мл* ацетона. Из спиртово—ацетонового раствора дополнительно выделено 1,2 *г* двойной соли $C_7H_7Sb(CCCCH_3)_2 \cdot C_7H_7N_2OCOCH_3$. Общий выход вещества 5,3 *г* (60% от теорет.); т. пл. 122—123° (с разложением).

Найдено %:	Sb 23,63; 23,82; N 5,83; 5,99
$C_{20}H_{23}N_2O_6Sb$. Вычислено %:	Sb 23,92; N 5,50

Спиртово—ацетоновый фильтрат влит в раствор аммиака. Выпавшая ди-*p*-толилстибиновая кислота отфильтрована, промыта водой, спиртом и эфиром; выход 1,2 *г* (20% от теорет).

При кристаллизации $(p\text{-}CH_3C_6H_4)_2SbOOH$ из 5*N* HCl получена треххлористая ди-*p*-толилсурьма с т. пл. 155°. Литературные данные [13]: т. пл. 155°. Смешанная проба плавления с заведомой $(p\text{-}CH_3C_6H_4)_2SbCl_3$ депрессии не давала.

Найдено %:	C 40,22; 40,32; H 3,65; 3,63
$C_{14}H_{14}Cl_3Sb$. Вычислено %:	C 40,97; H 3,44

4. Взаимодействие p-$CH_3C_6H_4SbCl_2$ с $C_6H_5N_2Cl \cdot SbCl_3$. К раствору 2 *г* p-толилдихлорстибина (0,007 *мол*) в 20 *мл* ацетона добавлено 4 *г* (0,01 *мол*) $C_6H_5N_2Cl \cdot SbCl_3$. Реакция идет весьма энергично на холоду. По окончании выделения азота отфильтрована избыточная соль Мэя, растворитель испарен. Оставшаяся густая масса промыта 5N HCl, затем прилит спирт (25 *мл*). Из спирта выделено 0,5 *г* двойной соли, которая не исследовалась. При вливании спиртового раствора в 5%-ный раствор аммиака получено 1 *г* фенил-p-толилстибиновой кислоты (45% от теорет). Кислота идентифицирована в виде двойной соли

$$(C_6H_5)(p\text{-}C_7H_7)SbCl_3 \cdot C_6H_5N_2Cl$$ [8]; т. пл. 63—64° (с разложением).

Найдено %: Sb 22,50; 22,63
$C_{19}H_{17}N_2Cl_4Sb$. Вычислено %: Sb 22,65

5. Взаимодействие p-$CH_3C_6H_4SbCl_2$ с p-$ClC_6H_4N_2Cl \cdot SbCl_3$. К раствору 3 *г* (0,011 *мол*) p-толилдихлорстибина в 25 *мл* ацетона добавлено 6 *г* (0,014 *мол*) p-$ClC_6H_4N_2Cl \cdot SbCl_3$. На холоду реакция идет медленно и для ее завершения требуется нагревание. В результате обработки, аналогичной опыту 4, выделено 3,8 *г* смеси двойных диазониевых солей, из которой путем растворения в ацетоне и высаживания эфиром выделена двойная соль $(p\text{-}C_7H_7)(p\text{-}ClC_6H_4)SbCl_3 \cdot p\text{-}ClC_6H_4N_2Cl$ с т. пл. 117—118° (с разложением).

Найдено %: Sb 20,49
$C_{19}H_{15}N_2Cl_6Sb$. Вычислено %: Sb 20,10

При вливании спиртового раствора в 5%-ный раствор аммиака получено 1,7 *г* (45% от теорет.) p-толил-p-хлорфенилстибиновой кислоты, которая идентифицирована в виде двойной соли

$$(p\text{-}CH_3C_6H_4)(p\text{-}ClC_6H_4)SbCl_3 \cdot p\text{-}ClC_6H_4N_2Cl$$ с т. пл. 120—121° (с разложением).

Найдено %: Sb 20,29; 20,16
$C_{19}H_{15}N_2Cl_6Sb$. Вычислено %: Sb 20,10

6. Взаимодействие p-$CH_3C_6H_4SbCl_2$ с $(p\text{-}CH_3CC_6H_4N_2Cl)_2 \cdot ZnCl_2$. К раствору 1 *г* (0,003 *мол*) p-толилдихлорстибина в 15 *мл* ацетона добавлено 2 *г* (006 *мол*) $(p\text{-}CH_3OC_6H_4N_2Cl_2) \cdot ZnCl_2$. Реакция идет при температуре кипения ацетона. В результате обычной обработки выделено 1 *г* исходной двойной соли $(p\text{-}CH_3OC_6H_4N_2Cl)_2 \cdot ZnCl_2$ и 0,4 *г* (32 % от теорет.) p-толил-p-анизилстибиновой кислоты, идентифицированной в виде двойной соли

$$(p\text{-}CH_3C_6H_4)(p\text{-}CH_3OC_6H_4)SbCl_3 \cdot p\text{-}CH_3C_6H_4N_2Cl$$ с т. пл. 98° (с разложением)

Найдено %: Sb 20,98; 21,22
$C_{21}H_{21}N_2OCl_4Sb$. Вычислено %: Sb 20,95

7. Взаимодействие p-$CH_3C_6H_4SbCl_2$ с p-$O_2NC_6H_4N_2Cl \cdot SbCl_3$. К раствору 1,5 *г* (0,0052 *мол*) p-толилдихлорстибина в 30 *мл* ацетона при комнатной температуре постепенно добавлено 4 *г* (0,0096 *мол*) p-$O_2NC_6H_4N_2Cl \cdot SbCl_3$. В результате обычной обработки из аммиачного раствора выделено 1,7 *г*

(87% от теорет.) *p*-толил-*p*-нитрофенилстибиновой кислоты, которая идентифицирована в виде двойной соли

$$\begin{array}{l} p\text{-}CH_3C_6H_4 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\diagdown \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad SbCl_3\cdot C_6H_5N_2Cl, \\ \quad\quad\quad\quad\quad\diagup \\ p\text{-}O_2NC_6H_4 \end{array}$$

с т. пл. 74—76° (с разложением)

Найдено %: Sb 21,28; 21,05
$C_{19}H_{16}N_3O_2Cl_4Sb$. Вычислено %: Sb 20,92

8. **Взаимодействие p-$CH_3C_6H_4SbJ_2$ с p-$CH_3OC_6H_4N_2Cl \cdot SbCl_3$.** К раствору 5 *г* (0,011 *мол*) *p*-толилдийодстибина в 50 *мл* ацетона добавлено 5 *г* (0,012 *мол*) p-$CH_3OC_6H_4N_2Cl \cdot SbCl_3$. После прекращения выделения азота на холоду реакционная смесь нагревалась при 56° в течение 30 мин. Из аммиачного раствора в результате обычной обработки выделено 2,5 *г* (66% от теорет.) *p*-толил-*p*-анизилстибиновой кислоты, идентифицированной в виде двойной соли

$$\begin{array}{l} p\text{-}CH_3C_6H_4 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\diagdown \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad SbCl_3\cdot p\text{-}CH_3C_6H_4N_2Cl \\ \quad\quad\quad\quad\quad\diagup \\ p\text{-}CH_3OC_6H_4 \end{array}$$

с т. пл. 99—100° (с разложением).

Найдено %: Sb 21,11; 20,94
$C_{21}H_{21}ON_2Cl_4Sb$. Вычислено %: Sb 20,95

9. **Взаимодействие p-$CH_3C_6H_4SbJ_2$ с p-$CH_3C_6H_4N_2Cl \cdot SbCl_3$.** К раствору 6 *г* (0,013 *мол*) *p*-толилдийодстибина в 50 *мл* ацетона добавлено 5 *г* (0,013 *мол*) p-$CH_3C_6H_4N_2Cl \cdot SbCl_3$. Реакция энергично протекает на холоду. В результате обычной обработки получено 3,1 *г* (84% от теорет.) ди-*p*-толилстибиновой кислоты, которая идентифицирована в виде двойной соли $(p\text{-}CH_3C_6H_4)_2SbCl_3 \cdot p\text{-}CH_3C_6H_4N_2Cl$ с. т. пл. 103—104° (с разложением)

Найдено %: Sb 21,49; 21,53
$C_{21}H_{21}N_2Cl_4Sb$. Вычислено %: Sb 21,55

10. **Взаимодействие $C_6H_5SbCl_2$ с p-$ClC_6H_4N_2Cl \cdot SbCl_3$.** К раствору 3,5 *г* (0,013 *мол*) фенилдихлорстибина в 25 *мл* ацетона добавлено 6 *г* (0,015 *мол*) p-$ClC_6H_4N_2Cl \cdot SbCl_3$. Реакция протекает энергично на холоду. В результате обычной обработки выделено 1,5 *г* (60% от теорет.) фенил-*p*-хлорфенилстибиновой кислоты, идентифицированной в виде двойной соли

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\diagdown \\ \quad\quad\quad\quad SbCl_3\cdot p\text{-}ClC_6H_4N_2Cl, \\ \quad\quad\quad\diagup \\ p\text{-}ClC_6H_4 \end{array}$$ с т.пл. 109° (с разложением)

Найдено %: Sb 20,45; 20,55
$C_{18}H_{13}N_2Cl_6Sb$. Вычислено %: Sb 20,57

11. **Получение p-$ClC_6H_4SbJ_2$.** 10 *г* (0,04 *мол*) *p*-хлорфенилстибиноксида растворено в 30 *мл* ледяной уксусной кислоты; раствор профильтрован и к раствору добавлено 10 *г* (0,06 *мол*) йодистого калия. После полного растворения KJ прибавлена концентрированная HCl до прекращения вы-

деления желтых кристаллов *p*-хлорфенилдийодстибина. Выход 10 *г* (51% от теорет.); т. пл. 87—89°.

Найдено %: Sb 25,05; 24,91
$C_6H_4ClJ_2Sb$. Вычислено %: Sb 25,00

12. Взаимодействие *p*-$ClC_6H_4SbJ_2$ с $C_6H_5N_2Cl \cdot SbCl_3$. К раствору 1,2 *г* (0,002 *мол*) *p*-хлорфенилдийодстибина в 20 *мл* ацетона добавлено 1,2 *г* (0,003 *мол*) $C_6H_5N_2Cl \cdot SbCl_3$. После прекращения выделения азота реакционная смесь нагрета в течение 5 мин. при 56°. В результате обычной обработки выделено 0,8 *г* (95% от теорет.) фенил-*p*-хлорфенилстибиновой кислоты, идентифицированной в виде двойной соли

$$(C_6H_5)(p\text{-}ClC_6H_4)SbCl_3 \cdot p\text{-}CH_3C_6H_4N_2Cl,$$ с т. пл. 94—96° (с разложением).

Найдено %: Sb 21,13; 21,45
$C_{19}H_{16}N_2Cl_5Sb$. Вычислено %: Sb 21,38

13. Взаимодействие *p*-$ClC_6H_4SbJ_2$ с *p*-$CH_3C_6H_4N_2Cl \cdot SbCl_3$. К раствору 4 *г* (0,008 *мол*) *p*-хлорфенилдийодстибина в 30 *мл* ацетона добавлено 5 *г* (0,013 *мол*) *p*-$CH_3C_6H_4N_2Cl \cdot SbCl_3$. После прекращения выделения азота на холоду реакционная смесь нагрета при 56° в течение 20 мин. Получено 2,5 *г* (85% от теорет.) *p*-толил-*p*-хлорфенилстибиновой кислоты, которая идентифицирована в виде двойной соли

$$(p\text{-}CH_3C_6H_4)(p\text{-}ClC_6H_4)SbCl_3 \cdot p\text{-}CH_3C_6H_4N_2Cl$$

с т. пл. 102° (с разложением).

Найдено %: Sb 20,76; 20,62
$C_{20}H_{18}N_2Cl_5Sb$. Вычислено %: Sb 20,80

14. Взаимодействие *p*-$ClC_6H_4SbJ_2$ с *p*-$CH_3CC_6H_4N_2Cl \cdot SbCl_3$. К раствору 6 *г* (0,012 *мол*) *p*-хлорфенилдийодстибина в 50 *мл* ацетона добавлено 7 *г* (0,017 *мол*) *p*-$CH_3OC_6H_4N_2Cl \cdot SbCl_3$. После прекращения выделения азота на холоду реакционная смесь нагревалась в течение 10 мин. при 56°. В результате обычной обработки выделено 0,4 *г* (9% от теорет.) двойной соли

$$(p\text{-}ClC_6H_4)(p\text{-}CH_3OC_6H_4)SbCl_3 \cdot p\text{-}CH_3OC_6H_4N_2Cl,$$ с т. пл. 158° (с разложением)

Найдено %: Sb 19,83; 19,56
$C_{20}H_{18}O_2N_2Cl_5Sb$. Вычислено %: Sb 19,72

Из аммиачного раствора получено 3,2 *г* (69% от теорет.) *p*-анизил-*p*-хлорфенилстибиновой кислоты, идентифицированной в виде двойной соли

$$(p\text{-}CH_3OC_6H_4)(p\text{-}ClC_6H_4)SbCl_3 \cdot p\text{-}CH_3C_6H_4N_2Cl,$$

с т. пл. 122—124° (с разложением)

Найдено %: Sb 20,30; 20,22
$C_{20}H_{18}ON_2Cl_5Sb$. Вычислено %: Sb 20,25

15. Взаимодействие *p*-$ClC_6H_4SbJ_2$ с *p*-$ClC_6H_4N_2Cl \cdot SbCl_3$. Из 6 *г* (0,012 *мол*) *p*-хлорфенилдийодстибина и 7 *г* (0,017 *мол*) *p*-$ClC_6H_4N_2Cl \cdot$

$\cdot SbCl_3$ в ацетоне на холоду получено 0,1 *г* двухлористой три-*p*-хлорфенилсурьмы с т. пл. 190°. Литературные данные [14]: т. пл. 193°.

Найдено %: Sb 23,14; 23,12
$C_{18}H_{12}Cl_5Sb$. Вычислено %: Sb 23,07

При вливании спиртового раствора в аммиак получено 4 *г* (86% от теорет.) ди-*p*-хлорфенилстибиновой кислоты, которая идентифицирована в виде $(p\text{-}ClC_6H_4)_2SbCl_3 \cdot p\text{-}CH_3C_6H_4N_2Cl$, с т. пл. 101° (с разложением)

Найдено %: Sb 20,28; 20,04
$C_{19}H_{15}N_2Cl_6Sb$. Вычислено %: Sb 20,10

16. Взаимодействие $p\text{-}ClC_6H_4SbJ_2$ с $p\text{-}O_2NC_6H_4N_2Cl_3SbCl_3$. Из 4,6 *г* (0,009 *мол*) *p*-хлорфенилдийодстибина и 4,6 *г* (0,011 *мол*) $p\text{-}O_2NC_6H_4N_2Cl \cdot$ $\cdot SbCl_3$ в 30 *мл* ацетона в условиях предыдущего опыта получено 4 *г* *p*-хлорфенил-*p*-нитрофенилстибиновой кислоты, загрязненной смолами. Кислота идентифицирована в виде двойной соли

$$\begin{matrix} p\text{-}ClC_6H_4 \\ \quad\diagdown \\ \quad\quad SbCl_3 \cdot p\text{-}C_7H_7N_2Cl, \\ \quad\diagup \\ p\text{-}O_2NC_6H_4 \end{matrix}$$

с т. пл. 103—104° (с разложением).

Найдено %: Sb 19,90; 19,78
$C_{19}H_{15}O_2N_3Cl_5Sb$. Вычислено %: Sb 19,75

17. Взаимодействие $(C_6H_5)_2SbOCOCH_3$ с $C_6H_5N_2OCOCH_3$. а) К раствору 3 *г* (0,009 *мол*) дифенилстибинацетата в 75 *мл* ацетона добавлено 1,5 *г* (0,009 *мол*) фенилдиазоацетата. Реакция идет при комнатной температуре, но для ее завершения реакционная смесь нагрета до 56° в течение 5 мин. При стоянии реакционной массы в течение суток в закрытой колбе выпадает уксуснокислая трифенилсурьма; 0,9 *г*. При отгонке растворителя выделено дополнительно 0,45 *г* того же вещества. После двух перекристаллизаций из ледяной уксусной кислоты вещество имеет т. пл. 204—205°.

Найдено %: C 52,92; 52,86; H 4,41; 4,41
$(C_6H_5)_3Sb(OCOCH_3)_2 \cdot 2CH_3COOH$. Вычислено %: C 52,81; H 4,91

Суммарный выход 1,35 *г* (26% от теорет.). Уксуснокислая трифенилсурьма обработкой спиртовой HCl переведена в двухлористую трифенилсурьму с т. пл. 142—143°. Литературные данные [2]: т. пл. 143°.

б) К раствору 1 *г* (0,003 *мол*) дифенилстибинацетата в 25 *мл* ацетона, нагретому до кипения, постепенно добавлено 1 *г* (0,006 *мол*) фенилдиазоацетата. Растворитель испарен, оставшаяся густая масса обработана небольшим количеством спиртовой HCl. Осадок отфильтрован, растворен в минимальном количестве хлороформа. Раствор профильтрован, к фильтру добавлен спирт. Выделено 0,5 *г* двухлористой трифенилсурьмы (40% от теорет.) с т. пл. 142—143°. Литературные данные [2]: т. пл. 143°.

18. Взаимодействие $(p\text{-}CH_3C_6H_4)_3SbOCOCH_3$ с $p\text{-}CH_3C_6H_4N_2OCOCH_3$. К раствору 3 *г* (0,0083 *мол*) ди-*p*-толилстибинацетата в 75 *мл* ацетона прибавлено 3 *г* (0,017 *мол*) *p*-толилдиазоацетата. Для начала реакции реакционная масса нагрета до кипения, после чего реакция протекает с саморазогреванием и заканчивается через 15—20 мин. В результате обычной обработки из спирта выделен осадок $(C_7H_7)_3Sb(OH)(OCOCH_3)$. Выход 2,6 *г* (59% от теорет.). После двух перекристаллизаций из ледяной уксусной кислоты — т. пл. 166—167°. Литературные данные [15]: т. пл. 168—169°; [16]: т. пл. 165°.

Найдено %: Sb 26,01; 26,17
$C_{23}H_{25}O_3Sb$. Вычислено %: Sb 25,84

19. Получение $(o\text{-}ClC_6H_4)SbCl$. 5,6 *г* *o*-хлорфенилстибиноксида, полученного по методу двойных диазониевых солей [2], растерто с 6 *мл* концентрированной HCl. Полученные кристаллы ди-(*o*-хлорфенил)хлорстибина * перекристаллизованы из ледяной уксусной кислоты; т. пл. 94—95°.

Найдено %: C 38,11; 38,00; H 2,47; 2,30
$C_{12}H_8Cl_3Sb$. Вычислено %: C 37,89; H 2,12

20. Взаимодействие $(o\text{-}ClC_6H_4)_2SbCl$ **с** $o\text{-}ClC_6H_4N_2Cl \cdot SbCl_3$. К раствору 2,5 *г* (0,0065 *мол*) ди-(*o*-хлорфенил)хлорстибина в 40 *мл* ацетона прибавлено 4 *г* (0,01 *мол*) $o\text{-}ClC_6H_4N_2Cl \cdot SbCl_3$. Реакция протекает с саморазогреванием и заканчивается через 30—35 мин. После отгонки растворителя и обычной обработки из спирта выделена двухлористая три-*o*-хлорфенилсурьма. Выход 2,5 *г* (73% от теорет.). После перекристаллизации из ацетона т. пл. 204—205°. Литературные данные [9]: т. пл. 205—206°. Смешанная проба плавления с заведомой $(o\text{-}ClC_6H_4)_3SbCl_2$ депрессии не дает.

21. Взаимодействие $(o\text{-}ClC_6H_4)_2SbCl$ **с** $p\text{-}O_2NC_6H_4N_2Cl \cdot SbCl_3$. Из 3,8 *г* (0,01 *мол*) ди-(*o*-хлорфенил) хлорстибина и 6 *г* (0,0147 *мол*) $p\text{-}O_2NC_6H_4N_2Cl \cdot SbCl_3$ в 50 *мл* ацетона в условиях предыдущего опыта получено 2,4 *г* (45% от теорет.) двухлористой *p*-нитрофенил-ди(*o*-хлорфенил)сурьмы. Вещество перекристаллизовано из бензола; т. пл. 202°.

Найдено %: C 40,06; H 2,35; 2,25; N 2,93; 2,96
$C_{18}H_{12}O_2Cl_4Sb$. Вычислено %: C 40,19; H 2,25 N 2,60

22. Взаимодействие $(o\text{-}C_2H_5OC_6H_4)_2SbCl$ **с** $(o\text{-}ClC_6H_4N_2Cl)_2ZnCl_2$. К раствору 5 *г* (0,0125 *мол*) ди-(*o*-фенетил)хлорстибина ** в 80 *мл* ацетона при комнатной температуре присыпано 4 *г* (0,008 *мол*) $(o\text{-}ClC_6H_4N_2Cl)_2ZnCl_2$. В результате обычной обработки из спирта выделена двухлористая *o*-хлорфенил-ди-(*o*-фенетил)сурьма. Выход 5,1 *г* (74% от теорет.); т. пл. 188—189°. После перекристаллизации из смеси хлороформа и спирта— т. пл. 189—190°.

Найдено %: C 48,76; 48,53; H 4,42; 4,31
$C_{22}H_{22}O_2Cl_3Sb$. Вычислено %: C 48,34; H 4,24

23. Взаимодействие $(o\text{-}C_2H_5OC_6H_4)_2SbCl$ **с** $p\text{-}O_2NC_6H_4N_2Cl \cdot SbCl_3$. К раствору 4,5 *г* (0,011 *мол*) ди-(*o*-фенетил)хлорстибина в 75 *мл* ацетона при комнатной температуре прибавлено постепенно 10,5 *г* (0,025 *мол*) $p\text{-}O_2NC_6H_4N_2Cl \cdot SbCl_3$. Реакция протекает с сильным саморазогреванием. В процессе реакции выпадает двухлористая ди-(*o*-фенетил)-*p*-нитрофенилсурьма, которая по окончании реакции отфильтрована, промыта 5*N* HCl. Вещество представляет собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в хлороформе, умеренно — в холодном ацетоне и бензоле, плохо — в спирте; т. пл. 230°; выход 1 *г*.

Найдено %: C 47,35; 47,13; H 3,91; 3,69; N 2,69; 2,75
$C_{22}H_{22}O_4NCl_2Sb$. Вычислено %: C 47,42; H 3,93; N 2,51

После отгонки растворителя и обычной обработки выделено еще 4,2 *г* двухлористой ди-(*o*-фенетил)-*p*-нитрофенилсурьмы с т. пл. 227—228°. Сме-

---

* *o*-Хлорфенилдихлорстибин в условиях реакции претерпевает диспропорционирование, в результате чего образуется $(o\text{-}ClC_6H_4)_2SbCl$, а не $o\text{-}ClC_6H_4SbCl_2$, как следовало ожидать.

** $(o\text{-}C_2H_5OC_6H_4)_2SbCl$ получен по методу двойных диазониевых солей [2]; т. пл. 107—108°.

Найдено %: C 47, 98; 47,97; H 4,70; 4,70
$C_{16}H_{18}O_2ClSb$. Вычислено %: C 48,08; H 4,54.

Ранее [2] это соединение было принято за $o\text{-}C_2H_5OC_6H_4SbCl_2$.

шанная проба плавления с веществом, выделенным ранее, депрессии не дает.

Найдено %: C 47,32; 47,64; H 4,07; 4,04; N 2,77; 2,74
$C_{22}H_{22}O_4NCl_2Sb$. Вычислено %: C 47,42; H 3,93; N 2,51

Суммарный выход двухлористой ди-(*o*-фенетил)-*p*-нитрофенилсурьмы 5,2 *г* (82% от теорет.).

ВЫВОДЫ

1. Изучено арилирование сурьмяноорганических соединений типов $ArSbX_2$ и Ar_2SbX при помощи диазосоединений.

2. Наиболее удобным методом получения соединений типа $ArAr'SbX_3$ является взаимодействие арилдийодстибинов с двойными диазониевыми солями трехлористой сурьмы.

3. Разработан метод синтеза соединений типа $Ar_2Ar'SbX_2$ путем взаимодействия Ar_2SbX с диазоацетатами или двойными диазониевыми солями хлоридов металлов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
26.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. О. А. Реутов и О. А. Птицына, Докл. АН СССР 79, 819 (1951).
2. А. Н. Несмеянов и К. А. Кочешков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 6, 416 (1944).
3. О. А. Реутов и О. А. Птицына. Докл. АН СССР 89, 877 (1953).
4. H. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. 421, 235 (1920).
5. А. Б. Брукер, Ж. общ. химии 6, 1823 (1936).
6. Ch. Gibson, R. Kingam, Англ. пат. 569037, 1945; Chem. Abstrs, 42, 217 (1948).
7. J. G. M. Campbell, J. Chem. Soc. 1950, 3109.
8. О. А. Реутов и А. Марковская, Докл. АН СССР 99, 543 (1954).
9. О. А. Реутов, Докл. АН СССР 87, 991 (1952).
10. А. Н. Несмеянов, О. А. Реутов и О. А. Птицына, Докл. АН СССР 91, 1341 (1953).
11. О. А. Реутов и В. В. Кондратьева, Ж. общ. химии 24, 1259 (1954).
12. F. Blicke, U. Oakdale, J. Amer. Chem. Soc. 55, 1198 (1933).
13. А. Б. Брукер и Е. С. Махлис. Ж. общ. химии 7, 1880 (1937).
14. F. B. Makin, W. A. Waters, J. Chem. Soc. 1938, 844.
15. L. Kaufman, Герм. пат. 360973; Chem. abstrs. 18, 841 (1924).
16. A. Michaelis, U. Genzken, Liebigs Ann. chem. 242, 164 (1887).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 12

Л. И. ЗАХАРКИН и Л. П. СОРОКИНА

КОНДЕНСАЦИЯ β, β-ДИХЛОРАКРОЛЕИНА С КАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ И ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРОДУКТОВ КОНДЕНСАЦИИ В ПРОИЗВОДНЫЕ α-ПИРОНА

β,β-Дихлоракролеин $CCl_2=CH-CHO$, ставший в последнее время легко доступным веществом [1], представляет ряд возможностей для синтеза соединений, содержащих $CCl_2=CH$-группу. В настоящей работе мы изучили конденсацию β, β-дихлоракролеина с некоторыми карбонильными соединениями, приводящую к получению дихлордиеновых кетонов, и исследовали возможность циклизации этих последних в производные α-пирона:

$$RCOCH_2R' + CHOCH=CCl_2 \rightarrow RCOC(R')=CH-CH=CCl_2 \rightarrow \text{(R', R-замещённый α-пирон, CO, O)}$$

С жирноароматическими кетонами реакция с β,β-дихлоракролеином проходит легко в присутствии хлористого водорода. Так, ацетофенон с β, β-дихлоракролеином дает 1,1-дихлор-5-фенил-1,3-пентадиен-5-он:

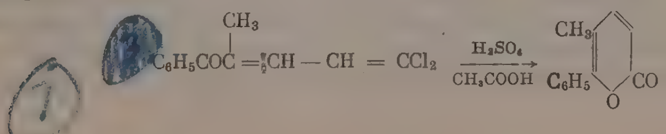
$$C_6H_5COCH_3 + CHOCH=CCl_2 \xrightarrow{HCl} C_6H_5COCH=CH-CH=CCl_2.$$

Аналогичным образом реагируют *p*-хлорацетофенон, *p*-оксиацетофенон, пропиофенон и н. бутирофенон.

Применение в этой реакции оснований в качестве катализаторов даже таких слабых, как ацетат калия, исключается, так как в этом случае происходит отщепление хлористого водорода от β, β-дихлоракролеина. При нагревании 1,1-дихлор-5-фенил-1,3-пентадиен-5-она в растворе ледяной уксусной кислоты в присутствии небольшого количества серной кислоты или, что лучше, фосфорной кислоты происходит выделение хлористого водорода и образование с хорошим выходом 6-фенилпирона-(2):

$$C_6H_5COCH=CH-CH=CCl_2 \xrightarrow[CH_3COOH]{H_3PO_4} C_6H_5\text{-(α-пирон: CO, O)}.$$

При нагревании в растворе концентрированной серной кислоты выход 6-фенилпирона-(2) значительно меньше из-за осмоления и, по-видимому, сульфирования фенильного кольца. Подобным образом легко превращаются в соответствующие производные α-пирона 1,1-дихлор-5-(*p*-хлорфенил)-1,3-пентадиен-5-он и 1,1-дихлор-5-(*p*-оксифенил)-1,3-пентадиен-5-он. Образование 5-метил-6-фенил-пирона-(2) из 1,1-дихлор-4-метил-5-фенил-1,3-пентадиен-5-она проходит значительно труднее и только в присутствии серной кислоты:



Продукт конденсации β, β-дихлоракролеина с н. бутирофеноном ведет себя отлично от указанных выше дихлорпентадиенонов. Являясь жидким веществом, он при нагревании в растворе ледяной уксусной кислоты в присутствии серной кислоты не образует производного α-пирона, а превращается в кристаллическое соединение с т. пл. 68—69° того же состава, что исходный 1,1-дихлор-4-этил-5-фенил-1,3-пентадиен-5-он. Оба соединения, жидкое и кристаллическое, образуют 2,4-динитрофенилгидразоны, которые имеют различные температуры плавления и показывают депрессию температуры плавления смешанной пробы. Можно предположить, что оба соединения являются цис-транс-изомерами и при нагревании в кислой среде происходит изомеризация жидкого изомера в кристаллический. При нагревании жидкого изомера в растворе концентрированной серной кислоты также не наблюдается образование производного α-пирона, а происходит гидролиз $CCl_2 = CH$-группы в кислоту:

$$C_6H_5CO\overset{C_2H_5}{\overset{|}{C}} = CH - CH = CCl_2 \xrightarrow[H_2O]{H_2SO_4} C_6H_5CO\overset{C_2H_5}{\overset{|}{C}} = CH - CH_2COOH.$$

При реакции ацетона с β, β-дихлоракролеином в присутствии различных катализаторов не удалось получить продукта конденсации, так как образовывались только смолы.

При конденсации метилэтилкетона с β, β-дихлоракролеином в присутствии хлористого водорода получен с небольшим выходом, по-видимому, 1,1-дихлор-4-метил-1,3-гексадиен-5-он:

$$CH_3COCH_2CH_3 + CHOCH = CCl_2 \xrightarrow{HCl} CH_3CO\overset{CH_3}{\overset{|}{C}} = CH - CH = CCl_2.$$

1,1-Дихлор-4-метил-1,3-гексадиен-5-он не мог быть превращен в производное α-пирона, так как нагревание в кислых средах приводит к быстрому осмолению.

Ацетоуксусный эфир в присутствии сухого хлористого водорода гладко реагирует с β, β-дихлоракролеином с образованием 1,1-дихлор-4-карбэтокси-1,3-гексадиен-5-она:

$$CH_3COCH_2COOC_2H_5 + CHOCH = CCl_2 \xrightarrow{HCl} CH_3CO\overset{COOC_2H_5}{\overset{|}{C}} = CH - CH = CCl_2.$$

Это соединение является весьма неустойчивым к нагреванию и может быть перегнано только в глубоком вакууме. При непродолжительном нагревании на водяной бане это соединение превращается в продукты, не перегоняющиеся в вакууме без разложения. При действии 2,4-динитрофенилгидразина легко образует 2,4-динитрофенилгидразон. При стоянии в течение нескольких суток 1,1-дихлор-4-карбэтокси-1,3-гексадиен-5-он частично превращается с выделением хлористого водорода в кристаллическое вещество состава $C_7H_6O_4$. Это соединение оказалось 6-метилкумалиновой кислотой, строение которой было доказано превращением в известный метиловый эфир 6-метилкумалиновой кислоты:

$$CH_3CO\overset{COOC_2H_5}{\overset{|}{C}} = CH - CH = CCl_2 \rightarrow \text{HOOC, CH}_3\text{, CO, O (ring)} \xrightarrow{CH_2N_2} \text{CH}_3\text{OOC, CH}_3\text{, CO, O (ring)}.$$

Образование 6-метилкумалиновой кислоты можно представить таким образом, что в присутствии влаги происходит первоначально циклизация дихлорпентадиеновой системы в производное α-пирона и последующий гидролиз сложной эфирной группы.

Нагревание 1,1-дихлор-4-карбэтокси-1,3-гексадиен-5-она в растворе ледяной уксусной кислоты в присутствии небольшого количества соляной кислоты приводит к образованию с небольшим выходом соединения состава $C_9H_{10}O_4$, которое, по-видимому, является этиловым эфиром 6-метилкумалиновой кислоты:

$$CH_3COC(COOC_2H_5) = CH - CH = CCl_2 \xrightarrow[CH_3COOH]{HCl}$$ (цикл: C_2H_5OOC, CH_3, CO, O)

β, β-Дихлоракролеин в отличие от α, β, β-трихлоракролеина [2] реагирует с димедоном обычным образом, т. е. одна молекула альдегида на две молекулы димедона.

Относительно механизма циклизации дихлорпентадиеновой системы в α-пироновую систему можно высказать следующие соображения. Можно предположить, что первоначально в кислой среде происходит гидролиз дихлорвинильной группы в карбоксильную с последующей циклизацией образовавшейся кетокислоты. В этом случае при гидролизе происходит присоединение протона к $CCl_2 = CH$-группе, однако более вероятным будет предположение, что протон присоединяется к концу сопряженной системы, т. е. к карбонильному кислороду, и тогда процесс циклизации можно представить следующим образом:

$$RCOCH{=}CH{-}CH{=}CCl_2 \xrightarrow{H^+} R\overset{\overset{+}{O}H}{C}{-}CH{=}CH{-}CH{=}CCl_2 \longrightarrow$$

$$\text{(HC, CH, C–H, R–C, }{}^+CCl_2\text{, OH)} \longrightarrow \text{(R, }\overset{+}{O}H\text{, Cl, Cl)} \xrightarrow[H_2O]{-H^+} \text{(R, CO, O)}$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1,1-Дихлор-5-фенил-1,3-пентадиен-5-он. Смесь 10 *г*, β,β-дихлоракролеина и 11,5 *г* ацетофенона насыщена сухим хлористым водородом в течение 1 часа при охлаждении ледяной водой и оставлена на ночь. На следующий день вся реакционная смесь закристаллизовалась. Кристаллы отфильтрованы от небольшого остатка жидкости и перекристаллизованы из спирта. Получено 13 7 *г* (76% от теорет.) 1,1-дихлор-5-фенил-1,3-пентадиен-5-она с т. пл. 76—77°.

Найдено %: C 58,22; 58,08; H 3,57: 3,32; Cl 31,06; 29,64
$C_{11}H_8Cl_2O$. Вычислено %: C 58,19; H 3,55; Cl 31,23

2,4-Динитрофенилгидразон имеет т. пл. 215—215,5° (из уксусной кислоты).

Найдено %: N 13,82; 13,96
$C_{17}H_{12}N_4Cl_2O_4$. Вычислено %: N 13,69

При бромировании 1,1-дихлор-5-фенил-1,3-пентадиен-5-она присоединяется 1 молекула брома с образованием дибромида состава $C_{11}H_8Br_2Cl_2O$.

Найдено %: C 34,14; 34,35; H 2,12; 2,16
$C_{11}H_8Br_2Cl_2O$. Вычислено %: C 34,12; H 2,06

1,1-Дихлор-5-(*p*-хлорфенил)-1,3-пентадиен-5-он. Смесь 10 *г* β,β-дихлоракролеина и 13,5 *г* *p*-хлорацетофенона насыщена сухим хлористым водородом в течение 1 часа при охлаждении ледяной водой. В процессе насыщения реакционная смесь полностью закристаллизовалась. Продукт

реакции перекристаллизован из спирта. Получено 15,5 *г* (75% от теорет.) 1,1-дихлор-5-(*p*-хлорфенил)-1,3-пентадиен-(5)-она с т. пл. 122°.

Найдено %: C 50,88; H 2,86; Cl 40,42
$C_{11}H_7Cl_3O$. Вычислено %: C 50,49; H 2,67; Cl 40,71

1,1-Дихлор-5-(*p*-оксифенил)-1,3-пентадиен-5-он. Смесь 5,3 *г* β,β-дихлоракролеина и 6 *г* *p*-оксиацетофенона в 35 *мл* ледяной уксусной кислоты насыщена сухим хлористым водородом в течение 1 часа при охлаждении ледяной водой. Через трое суток небольшой остаток *p*-оксиацетофенона отфильтрован, а уксуснокислый раствор вылит в воду. Выделившийся осадок отфильтрован. Получено 8,3 *г* (80% от теорет.) неочищенного продукта реакции. После многократных кристаллизаций из водного спирта (с активированным углем) 1,1-дихлор-5-параоксифенил-1,3-пентадиен-5-он плавится при 156—157°.

Найдено %: C 54,37; 54,57; H 3,37; 3,39; Cl 28,90
$C_{11}H_8Cl_2O_2$. Вычислено %: C 54,34; H 3,29; Cl 29,20

1,1-Дихлор-4-метил-5-фенил-1,3-пентадиен-5-он. Смесь 13,8 *г* β,β-дихлоракролеина и 16,5 *г* пропиофенона насыщена сухим хлористым водородом в течение 1 часа 20 мин. при охлаждении ледяной водой. Через несколько часов реакционная смесь полностью закристаллизовалась. Продукт реакции перекристаллизован из спирта. Получено 20,7 *г* (77% от теорет.) 1,1-дихлор-4-метил-5-фенил-1,3-пентадиен-5-она с т. пл. 82—83°.

Найдено %: C 59,76; 59,91; H 4,33; 4,13; Cl 29,30; 29,28
$C_{12}H_{10}Cl_2O$. Вычислено %: C 59,76; H 4,14; Cl 29,44

1,1-Дихлор-4-этил-5-фенил-1,3-пентадиен-5-он. Смесь 10 *г* β,β-дихлоракролеина и 14,1 *г* бутирофенона насыщена сухим хлористым водородом в течение 1,5 час. при охлаждении ледяной водой и оставлена на 48 час. Затем реакционная смесь вылита в воду, выделившееся масло проэкстрагировано хлороформом. Хлороформенный раствор промыт содой и водой, высушен над хлористым кальцием. После отгонки хлороформа продукт реакции перегнан в вакууме. Получено 16,1 *г* (78% от теорет.) 1,1-дихлор-4-этил-5-фенил-1,3-пентадиен-(5)-она с т. кип. 144—145° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5958; d_4^{20} 1,2088.

Найдено %: C 61,52; 61,43; H 4,54; 4,73; Cl 27,14; 27,30
$C_{13}H_{12}Cl_2O$. Вычислено %: C 61,19; H 4,70; Cl 27,83

2,4-Динитрофенилгидразон имеет т. пл. 146—148° (из спирта).

Найдено %: N 12,54; 12,52
$C_{19}H_{16}N_4Cl_2O_4$. Вычислено %: N 12,86

После 2-месячного стояния 1,1-дихлор-4-этил-5-фенил-1,3-пентадиен-5-она выделился твердый кристаллический продукт с т. пл. 181—182° (из спирта), содержащий C 67,33; 67, 27; H 5,49; 5,46; Cl 15,15; 15,33%.

6-Фенилпирон-(2). 4 *г* 1,1-дихлор-5-фенил-1,3-пентадиен-5-она кипятились в течение 5 час. в 15 *мл* ледяной уксусной кислоты и 1 *мл* 94%-ной серной кислоты. Затем реакционная смесь вылита в воду, выделившееся масло проэкстрагировано хлороформом. Хлороформенный раствор промыт содой и водой и высушен над хлористым кальцием. Оставшееся после отгонки хлороформа масло через некоторое время закристаллизовалось. Получено 1,7 *г* (57% от теорет.) 6-фенилпирона. После кристаллизации из петролейного эфира т. пл. 67°. Литературные данные [3]: т. пл. 68°.

Найдено %: C 77,19; 77,27; H 4,68; 4,62
$C_{11}H_8O_2$. Вычислено %: C 76,73; H 4,67

4 *г* 1,1-дихлор-5-фенил-1,1-пентадиен-5-она кипятились в течение 17 час. в 15 *мл* ледяной уксусной кислоты с 1 *мл* фосфорной кислоты. Затем реакционная смесь обработана как указано выше. Получено 2,1 *г* (70% от теорет.) 6-фенилпирона-(2).

При проведении реакции в концентрированной серной кислоте, а также при добавлении в уксусную кислоту концентрированной хлорной кислоты происходит сильное осмоление, выходы 6-фенилпирона значительно ниже.

6-(*p*-хлорфенил)-пирон-(2). 4 *г* 1,1-дихлор-5-(*p*-хлорфенил)-1,3-пентадиен-5-она кипятились в течение 16 час. в 20 *мл* ледяной уксусной кислоты с 1 *мл* 94%-ной серной кислоты. Затем реакционная смесь вылита в воду, выделившийся кристаллический осадок отфильтрован. Получено 2,3 *г* (75% от теорет.) неочищенного 6-(*p*-хлорфенил)-пирона-(2), который был очищен растворением в эфире с последующей отгонкой эфира и кристаллизацией из петролейного эфира; т. пл. 93—94°.

Найдено %: C 63,71; 63,71; H 3,32; 3,49; Cl 17,08
$C_{11}H_7ClO_2$. Вычислено %: C 63,94; H 3,38; Cl 17,18

4 *г* 1,1-дихлор-5-(*p*-хлорфенил)-1,3-пентадиен-5-она кипятились в течение 16 час. в 15 *мл* ледяной уксусной кислоты с 1 *мл* 88%-ной фосфорной кислоты. Получено 3,2 *г* (100% от теорет.) 6-(*p*-хлорфенил)-пирона-(2).

6-(*p*-оксифенил)-пирон-(2). 3,6 *г* 1,1-дихлор-5 (*p*-оксифенил)-1,3-пентадиен-5-она кипятились в течение 20 час. в 15 *мл* ледяной уксусной кислоты с 2 *мл* 88%-ной фосфорной кислоты. Затем реакционная смесь вылита в воду, выделившийся осадок отфильтрован. Получено неочищенного продукта реакции 3,1 *г*. После нескольких кристаллизаций из воды т. пл. 222—223°.

Найдено %: C 70,12; 69,93; H 4,28; 4,30
$C_{11}H_8O_3$. Вычислено %: C 70,22; H 4,25

5-Метил-6-фенилпирон-(2). 4 *г* 1,1-дихлор-4-метил-5-фенил-1,3-пентадиен-5-она кипятились в течение 24 час. в 15 *мл* ледяной уксусной кислоты с 1,5 *мл* 94%-ной серной кислоты. Реакционная смесь вылита в воду, выделившееся масло проэкстрагировано хлороформом. Хлороформенный раствор промыт содой и водой, высушен над хлористым кальцием. После отгонки хлороформа остаток перегнан в вакууме. Получено 2,4 *г* масла с т. кип. 135—136° (2 *мм*). На следующий день масло начало кристаллизоваться. Кристаллы отфильтрованы и перекристаллизованы из спирта. Температура плавления 5-метил-6-фенилпирона-(2) 98—99°.

Найдено %: C 77,54; 77,36; H 5,47; 5,46
$C_{12}H_{10}O_2$. Вычислено %: C 77,43; H 5,37

4 *г* жидкого 1,1-дихлор-4-этил-5-фенил-1,3-пентадиен-5-она кипятились в течение 28 час. в 15 *мл* ледяной уксусной кислоты с 2 *мл* 94%-ной серной кислоты. Реакционную смесь вылили в воду, выделившееся масло проэкстрагировали хлороформом. Хлороформенный раствор промыли содой и водой, высушили над хлористым кальцием. После отгонки хлороформа масло закристаллизовалось. Получено 2,9 *г* кристаллического 1,1-дихлор-4-этил-5-фенил-1,3-пентадиен-5-она с т. пл. 68—69° (из спирта).

Найдено %: C 61,44; 61,65; H 4,69; 4,85; Cl 28,04; 27,92
$C_{13}H_{12}Cl_2O$. Вычислено %: C 61,19; H 4,70; Cl 27,83

2,4-Динитрофенилгидразон имеет т. пл. 177—177,5° (из уксусной кислоты).

Найдено %: N 12,66; 12,51
$C_{19}H_{16}N_4Cl_2O_4$. Вычислено %: N 12,86

Смешанная проба с 2,4-динитрофенилгидразоном жидкого 1,1-дихлор-4-этил-5-фенил-1,3-пентадиен-5-она плавится при 130—135°.

4-Бензоилгексен-3-овая кислота. 10 *г* жидкого 1,1-дихлор-4-этил-5-фенил-1,3-пентадиен-5-она нагреты в течение 12 час. при 110—120° в 10 *мл* 94%-ной серной кислоты. Реакционная смесь вылита в воду, выделившееся масло проэкстрагировано хлороформом. Хлороформенный раствор промыт раствором щелочи, щелочной раствор подкислен, выделившееся масло проэкстрагировано хлороформом. Хлороформенные растворы, нейтральный и кислый, высушены над хлористым кальцием. После отгонки хлороформа нейтральные продукты реакции не обнаружены. После отгонки хлороформа из кислого хлороформенного раствора с небольшим выходом получена 4-бензоилгексен-3-овая кислота с т. кип. 190—191° (2 *мм*).

Найдено %: C 71,55; 71,66; H 6,46; 6,47
$C_{13}H_{14}O_3$. Вычислено %: C 71,57; H 6,41

2,4-Динитрофенилгидразон имеет т. пл. 142,5—143,5° (из уксусной кислоты).

1,1-Дихлор-4-метил-1,3-гексадиен-5-он. Смесь 10 *г* β, β-дихлоракролеина и 7,1 *г* метилэтилкетона насыщена сухим хлористым водородом в течение 20 мин. при охлаждении ледяной водой и оставлена на ночь. На следующий день реакционная смесь вылита в воду, выделившееся масло проэкстрагировано хлороформом. Хлороформенный раствор промыт содой и водой, высушен над хлористым кальцием. После отгонки хлороформа продукт реакции перегнан в вакууме. Получено 4 *г* (30% от теорет.) 1,1-дихлор-4-метил-1,3-гексадиен-5-она с т. кип. 77—78° (3 *мм*), т. пл. 24,5—25,5° (из петролейного эфира).

Найдено %: C 46,90; 46,99; H 4,44; 4,43; Cl 39,41
$C_7H_8Cl_2O$. Вычислено %: C 46,94; H 4,46; Cl 39,64

При кипячении 1,1-дихлор-4-метил-1,3-гексадиен-5-она в ледяной уксусной кислоте и при нагревании до 70° в присутствии 94%-ной серной кислоты выделен исходный 1,1-дихлор-4-метил-1,3-гексадиен-5-он со значительным осмолением.

1,1-Дихлор-4-карбэтокси-1,3-гексадиен-5-он. Смесь 10 *г* β,β-дихлоракролеина и 9,4 *г* ацетоуксусного эфира насыщена сухим хлористым водородом в течение 1,5 час. при охлаждении ледяной водой и оставлена на ночь. На следующий день реакционная смесь вылита в воду, выделившееся масло проэкстрагировано эфиром. Эфирный раствор промыт содой и водой, высушен над хлористым кальцием. После отгонки эфира получено 15,9 *г* (87% от теорет.) неперегнанного продукта реакции. Продукт реакции перегнан в высоком вакууме: n_D^{20} 1,5381; d_4^{20} 1,2520.

Найдено %: C 45,48; 45,41; H 4,30; 4,22; Cl 30,26; 30,15
$C_9H_{10}Cl_2O_3$. Вычислено %: C 45,59; H 4,21; Cl 29,98

2,4-Динитрофенилгидразон имеет т. пл. 153—154° (из уксусной кислоты).

Найдено %: C 43,17; 43,24; H 3,35; 3,49; N 13,45; 13,47
$C_{15}H_{14}N_4Cl_2O_6$. Вычислено %: C 43,18; H 3,38; N 13,42

При трехнедельном стоянии 1,1-дихлор-4-карбэтокси-1,3-гексадиен-5-она выделена кристаллическая 6-метилкумалиновая кислота с т. пл. 182,5° (из бензола).

Найдено %: C 54,43; 54,34; H 3,98; 4,06
$C_7H_6O_4$. Вычислено %: C 54,54; H 3,90

Для доказательства строения 6-метилкумалиновой кислоты действием на нее диазометана получен ее метиловый эфир с т. пл. 84° (из петролейного эфира), смешанная проба которого с метиловым эфиром 6-метилкумалиновой кислоты, синтезированным из метилового эфира кумалиновой кислоты [4], не дает депрессии температуры плавления.

Этиловый эфир 6-метилкумалиновой кислоты. 22 *г* 1,1-дихлор-4-карбэтокси-1,3-гексадиен-5-она в 50 *мл* ледяной уксусной кислоты с 1,5 *мл* концентрированный HCl кипятились в течение 7 час. После охлаждения реакционная смесь вылита в воду, проэкстрагирована эфиром. Эфирный раствор промыт содой и водой, высушен над хлористым кальцием. После отгонки эфира продукт реакции перегнан в вакууме. Получено 4 *г* (25% от теорет.) этилового эфира 6-метилкумалиновой кислоты с т. кип. 114—115° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5197; d_4^{20} 1,1973; найдено *M* 177,2 (криоскопически в бензоле) вычислено *M* 182,1.

Найдено %: C 59,28; 59,15; H 5,84; 5,78
$C_9H_{10}O_4$. Вычислено %: C 59,34; H 5,47

Конденсация β,β-дихлоракролеина с димедоном. 0,9 *г* дихлоракролеина и 2 *г* димедона в 100 *мл* 50%-ного этилового спирта нагреты в течение 1 часа на водяной бане при 70—80°. Во время нагревания начал выпадать кристаллический осадок. После 2-дневного стояния выпавшие кристаллы отфильтрованы. Получено 1,6 *г* (60% от теорет.) продукта реакции, который не растворяется в щелочи, проба с $FeCl_3$ отрицательная; т. пл. 158—159° (из водного спирта).

Найдено %: C 61,72; H 6,05
$C_{19}H_{22}Cl_2O_3$. Вычислено %: C 61,77; H 6,00

При конденсации β, β-дихлоракролеина с дигидрорезорцином получен аналогичный продукт конденсации с т. пл. 203,5—204° (из водного спирта).

Найдено %: C 57,13; 57,28; H 4,29; 4,58; Cl 22,27; 22,25
$C_{15}H_{14}Cl_2O_3$. Вычислено %: C 57,51; H 4,50; Cl 22,66

ВЫВОДЫ

1. Изучена конденсация β, β-дихлоракролеина с некоторыми кетонами, приводящая к замещенным 1,1-дихлор-1,3-пентадиен-5-онам.
2. В кислой среде замещенные 1,1-дихлор-1,3-пентадиен-5-оны циклизуются в производные α-пирона.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
5.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Л. И. Захаркин, Докл. АН СССР 99, 781 (1954).
2 A. Roedig, E. Degener, Ber. 86, 1469 (1953).
3 G. Ciamician, P. Silber, Ber. 27, 841.
4 J. Fried, R. E. Elderfield, J. org. chem. 6, 581 (1941).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1958, № 12

Л. Г. МАКАРОВА, М. К. МАТВЕЕВА и Е. А. ГРИБЧЕНКО

РАЗЛОЖЕНИЕ БОРОФТОРИДОВ АРИЛДИАЗОНИЕВ В НИТРОБЕНЗОЛЕ

В предыдущих работах гетеролитический характер распада борофторида фенилдиазония [1] и фторсиликата фенилдиазония [2] был доказан в реакции ориентированного замещения в бензольном ядре. Было показано, что в отличие от арилрадикалов, атакующих главным образом орто- и пара-положения к любому заместителю в бензольном ядре (см., например, [3—6]), фенил, генерируемый при разложении названных диазониевых солей в монозамещенном бензоле, содержащем ориентант второго рода, в частности нитрогруппу, вступает в нитробензол в мета-положение. Образующийся при этом метанитробифенил выделялся из реакционной смеси разгонкой и кристаллизацией.

В настоящей работе исследовано разложение в нитробензоле борофторидов арилдиазониев с арилами — фенилом, паратолилом, парахлорфенилом, параметоксифенилом, ортокарбометоксифенилом, паракарбэтоксифенилом, ортонитрофенилом и ортохлорфенилом. Кроме прямого выделения продуктов реакции разгонкой и кристаллизацией соотношение могущих образоваться в реакционной смеси продуктов замещения бензольного ядра — орто-, мета- и пара-изомеров—определялось также методом оптического анализа. В первых шести исследованных случаях арил, образующийся при разложении арилдиазонийборофторидов в нитробензоле, в соответствии с ожидаемым, вступал в ядро нитробензола исключительно в мета-положение к нитрогруппе. Из трех возможных изомеров(— орто-, мета- и пара-) нами был выделен только один изомер — соответствующий метанитробиарил.

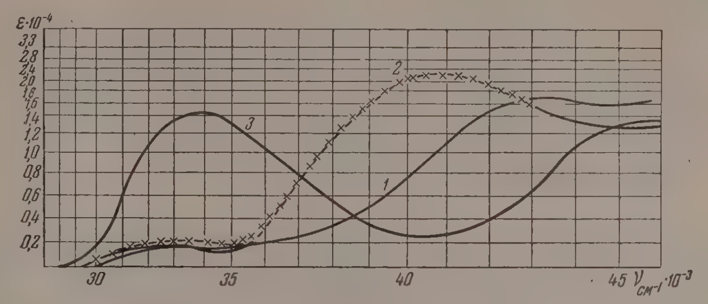
Оптический анализ состава сырых, отделенных от легких фракций, смесей продуктов взаимодействия с нитробензолом перечисленных арилдиазонийборофторидов, методом ультрафиолетовой спектроскопии, также подтверждает наличие в этих смесях только мета-изомеров. На фиг. 1—6 приведены кривые спектров поглощения растворов в изооктане неочищенных продуктов реакций и соответствующих изомерных нитробиарилов (фиг. 1—4, толщина слоя раствора 0,1 *см*, фиг. 5 и 6 — толщина слоя 0,4 *см*). Кривые поглощения исследуемых веществ были получены * на спектрофотометре СФ-4 конструкции В. И. Дианова-Клокова.

Как видно из фиг. 1—6, кривые спектров поглощения продуктов реакций практически совпадают с кривыми спектров поглощения соответствующих метанитробиарилов, что исключает необходимость давать обычно производимые на основании оптических измерений расчеты процентного содержания орто-, мета-, пара-изомеров в реакционной смеси.

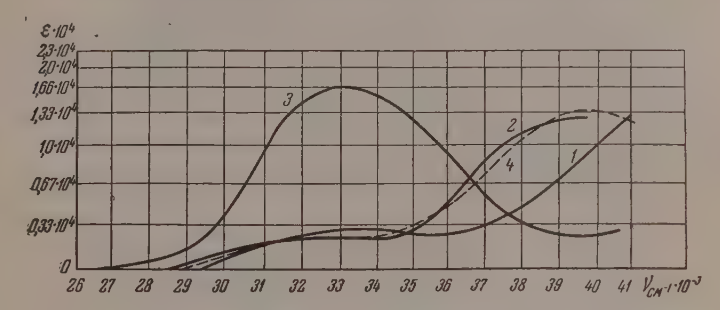
Выходы метанитробиарилов, образующихся в изученных нами реакциях разложения арилдиазонийборофторидов в нитробензоле, невелики. Одновременно в результате самопроизвольного термического разложения борофторида арилдиазония по реакции Бальца и Шимана всегда образуется фтористый арил. Разложение арилдиазонийборофторидов в нитро-

* За производство оптических измерений авторы выражают глубокую признательность И. В. Обреимову и И. Качкуровой.

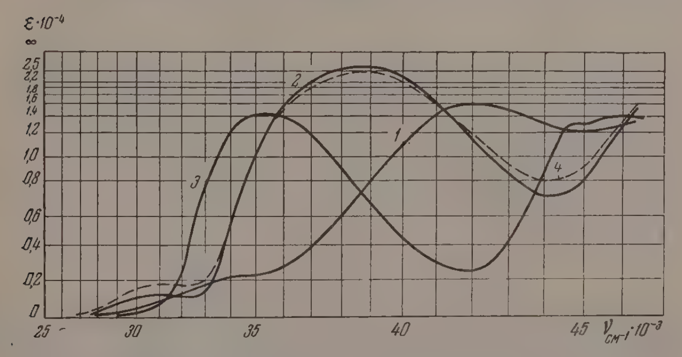
бензоле сопровождается также образованием значительных количеств черной смолы, частично растворимой в щелочи и содержащей наряду с органогенами бор и фтор. Несмотря на незначительные выходы и наличие



Фиг. 1. Кривые спектров поглощения растворов в изооктане: *1*—2-нитродифенила (концентрация $3\cdot10^{-4}$ *мол/л*); *2*—3-нитродифенила ($3\cdot10^{-4}$ *мол/л*); *3*—4-нитродифенила ($3\cdot10^{-4}$ *мол/л*); × —продукта разложения борофторида фенилдиазония в нитробензоле (0,06 *г/л*)



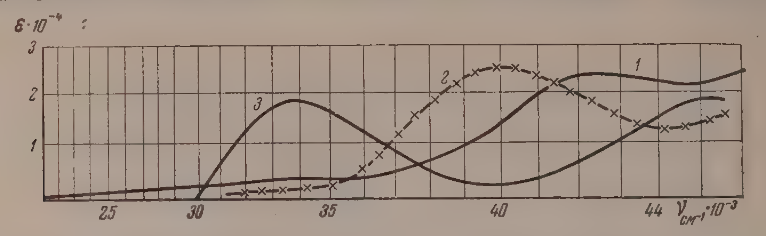
Фиг. 2. Кривые спектров поглощения растворов в изооктане: *1*—4-метил-2′-нитродифенила (концентрация $3\cdot10^{-3}$ *мол/л*); *2*—4-метил-3′-нитродифенила ($3\cdot10^{-3}$ *мол/л*); *3*—4-метил-4′-нитродифенила ($5\cdot10^{-4}$ *мол/л*); *4* — продукта разложения борофторида паратолилдиазония в нитробензоле ($6\cdot10^{-4}$ *г/л*)



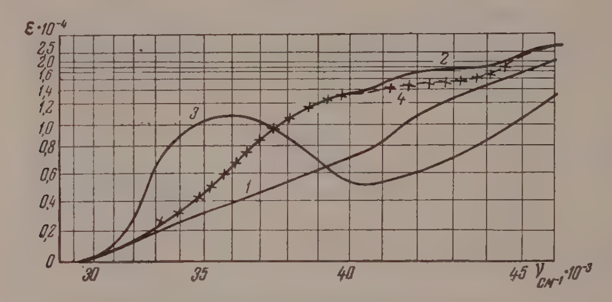
Фиг. 3. Кривые спектров поглощения растворов в изооктане: *1*—4-метокси-2′-нитродифенила (концентрация $3\cdot10^{-4}$ *мол/л*); *2*—4-метокси-3′-нитродифенила ($3\cdot10^{-4}$ *мол/л*); *3*—4-метокси-4′-нитродифенила ($3\cdot10^{-4}$ *мол/л*); *4* — продукта разложения борофторида параметоксифенилдиазония в нитробензоле(0,069 *г/л*)

этих, являющихся для нас побочными, направлений реакций образования фторарила и смолы — общая картина интересующего нас направления реакции проявляется достаточно ясно. Арилы: фенил, паратолил, пара-

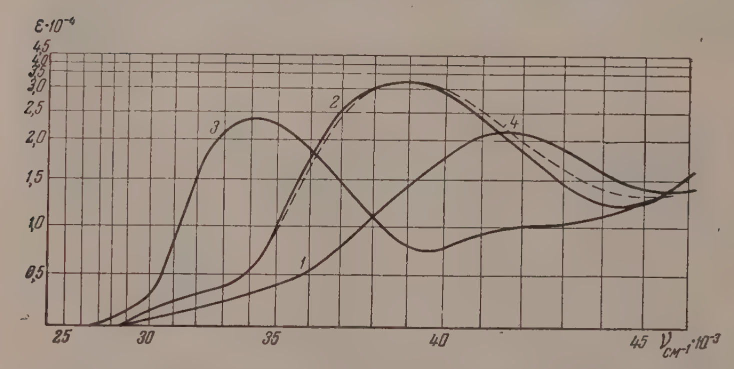
хлорфенил, параметоксифенил, паракарбэтоксифенил, ортокарбометоксифенил, образующиеся при разложении соответствующих арилдиазонийборофторидов в нитробензоле, вступают в мета-положение к нитрогруппе,



Фиг. 4. Кривые спектров поглощения растворов в изооктане: *1*—4-хлор-2′-нитродифенила (концентрация $1\cdot10^{-4}$ *мол/л*); *2*—4-хлор-3′-нитродифенила ($1\cdot10^{-4}$ *мол/л*); *3* — 4-хлор-4′-нитродифенила ($1\cdot10^{-4}$ *мол/л*); × — продукта разложения борофторида парахлорфенилдиазония в нитробензоле (0,0234 *г/л*)



Фиг. 5. Кривые спектров поглощения растворов в изооктане: *1*—2-карбометокси-2′-нитродифенила (концентрация $1\cdot10^{-4}$ *мол/л*); *2*—2-карбометокси-3′-нитродифенила ($1\cdot10^{-4}$ *мол/л*); *3* — 2-карбометокси-4′-нитродифенила ($1\cdot10^{-4}$ *мол/л*); *4* — продукта разложения борофторида 2-карбометоксифенилдиазония в нитробензоле (0,0257 *г/л*)



Фиг. 6. Кривые спектров поглощения растворов в изооктане: *1*—4-карбэтокси-2′-нитродифенила (концентрация $1\cdot10^{-4}$ *мол/л*) *2*—4-карбэтокси-3′-нитродифенила ($1\cdot10^{-4}$ *мол/л*); *3* — 4-карбэтокси-4′-нитродифенила($1\cdot10^{-4}$ *мол/л*); *4* — продукта разложения борофторида 4-карбэтоксифенилдиазония в нитробензоле (0,0271 *г/л*)

в то время как арил-радикал, образующийся при разложении гомолитически распадающихся арилдиазогидроксидов [3, 4, 7], ацетатов [4], арилдиалкилтриазенов [8], диароилперекисей [5, 6], вступает в нитробензол в орто-, пара-положения к нитрогруппе, давая, согласно оптическому анализу, как правило, не более 11% мети-изомера. Так же и другие ради-

калы, как OH-радикал, вступают к нитрогруппе нитробензола в орто- и пара-положения [9].

Таким образом, поведение перечисленных арилов из арилдиазонийборофторидов в их реакции с нитробензолом отлично от поведения арилрадикалов в этой реакции:

$$ArN_2BF_4 + C_6H_5NO_2 \longrightarrow m\text{-}O_2NC_6H_4Ar \qquad ArN_2Cl + C_6H_5NO_2 \longrightarrow o\text{-}O_2NC_6H_4Ar + p\text{-}O_2NC_6H_4Ar$$

Вступление арила из арилдиазонийборофторидов в соответствии с ориентирующим влиянием ориентанта второго рода—нитрогруппы в мета-положение в нитробензол доказывает электрофильную, катионоидную природу этого арила и гетеролитический характер распада генерирующей его диазониевой соли.

Лишь в двух исследованных нами случаях (при разложении в нитробензоле борофторидов ортонитрофенил- и ортохлорфенилдиазония) неожиданным образом происходило вступление арила в орто-положение нитробензола. Единственными выделенными в этих двух случаях производными дифенила явились соответственно 2,2′-динитродифенил и 2-нитро-2′-хлордифенил. Причиной образования 2,2′-динитродифенила и 2-хлор-2′-нитродифенила может быть является в первом случае возможность перекрестного сопряжения обеих нитрогрупп с обоими бензольными кольцами и копланарность при этом двух бензольных колец в таком замещенном дифениле (I):

(I) (II) (III)

Во втором случае также имеется возможность сопряжения электронов атома хлора с электронной системой 2-нитродифенила (p, π-сопряжение) и копланарность такой молекулы (II); в этом случае не исключена также возможность наличия в 2-хлор-2′-нитродифениле некоего «орто-эффекта», выражающегося во взаимодействии электронного облака атома хлора с положительным зарядом атома азота нитрогруппы (III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты разложения борофторидов арилдиазониев проводились в четырехгорлой колбе, снабженной мешалкой с ртутным затвором, термометром и обратным холодильником. Четвертое отверстие колбы служило для всыпания диазониевой соли.

Разложение борофторида фенилдиазония в нитробензоле. При повторении разложения борофторида фенилдиазония в нитробензоле по [1], а также при разложении борофторидов других арилдиазониев по окончании перемешивания после внесения диазониевой соли и по охлаждении перед промыванием раствором едкого натра реакционную смесь заливали бензолом; горячим бензолом также тщательно промывали смолу. Соеди-

ненные бензольные растворы затем промывали 10%-ным раствором едкого натра, водой, сушили хлористым кальцием, отгоняли бензол и т.д.

Для целей оптического анализа опыт повторялся в вышеописанных условиях, но продукт реакции в этом и следующих опытах после отгонки бензола и в небольшом вакууме, большей части нитробензола, вместо перегонки в вакууме был перегнан с перегретым паром (температура масляной бани 220—240°). После извлечения дестиллата эфиром, сушки хлористым кальцием и отгонки эфира от остатка в вакууме отгонялся нитробензол, оставшуюся красную, частично закристаллизовывающуюся массу без дальнейшей перегонки подвергали оптическому анализу вместе со взятыми в качестве эталонов 3-нитродиарилом, из основного опыта, 4-нитродиарилом и 2-нитродиарилом.

4-Нитродифенил получен: а) разложением диазотированного анилина в нитробензоле в присутствии ацетата натрия; выкристаллизован из этилового спирта; т. пл. 113—114°. Температура плавления 4-нитродифенила 113—114° [10]; б) нитрованием дифенила смесью азотной кислоты, удельного веса 1,42, и ледяной уксусной кислоты; выкристаллизован из этилового спирта; т. пл. 113—114°.

2-Нитродифенил получен разложением диазотированного ортонитроанилина в бензоле в присутствии ацетата натрия по Гомбергу-Хэю; выкристаллизован из этилового спирта; т. пл. 36,5—37,5°. Температура плавления 2-нитродифенила 37° [11].

Разложение борофторида паратолилдиазония в нитробензоле. 103 *г* (0,5 *мол*) диазониевой соли в течение 3 час. при 75° вносилось в 250 *г* (2 *мол*) нитробензола; выдержка при 80—85° в течение часа. Смесь обрабатывалась, как в предыдущем опыте. После отгонки бензола и в слабом вакууме нитробензола остаток перегнан в вакууме. При 5 *мм* и 170—175 перегналось 1,95 *г* масла, которое закристаллизовалось. После кристаллизации из этилового спирта и из гептана т. пл. 74,5—75,7° (температура плавления 4-метил-3′-нитродифенила 77,5°) [12]

Найдено %: C 73,25; 73,03; H 5,26; 5,22
$C_{13}H_{11}NO_2$. Вычислено %: C 73,33; H 5,20

Раствор 0,8 *г* (1 *мол*) полученного 4-метилнитродифенила в 35 *мл* ледяной уксусной кислоты кипятили с хромовой смесью (1,67 *г*, 1,5 *мол* двухромовокислого натрия, 1,2 *мл* концентрированной H_2SO_4, 7,5 *мл* воды) в течение 6 час. Выделившийся после разбавления водой осадок высушен и перекристаллизован из ледяной уксусной кислоты; т. пл. 301°. Температура плавления 3-нитродифенил-4′-карбоновой кислоты 301° [13]

Найдено %: C 63,90; 64,11; H 3,97; 3,99
$C_{13}H_9O_4N$. Вычислено %: C 64,20; H 3,73

4-Метил-4′-нитродифенил получен, по Гомбергу, наряду с 4-метил-2′-нитродифенилом разложением диазотированного паратолуидина в нитробензоле в присутствии щелочи, перекристаллизован из спирта; т. пл. 144°. Температура плавления 4-метил-4′-нитродифенила 144° [13]. 4-Метил-2′-нитродифенил получен одновременно с 4-метил-4′-нитродифенилом (см. выше); выделен после отделения 4-метил-4′-нитродифенила перегонкой более легкоплавких фракций и перекристаллизации из спирта; т. пл. 37°. Температура плавления 4-метил-2′-нитродифенила 37° [12]. Идентифицирован превращением части его восстановлением и ацетилированием в 4-метил-2′-ацетаминодифенил; т. пл. 102—103°. Температура плавления 4-метил-2′-ацетиламинодифенила 103° [7].

Разложение борофторида параметоксифенилдиазония в нитробензоле. 128 *г* (1 *мол*) диазониевой соли вносили в 300 *г* (4 *мол*) нитробензола при 130° в течение 4 час. Выдержка $1^1/_2$ часа при 135°. Обработка, как в предыдущих опытах. При разгонке получено: фракция I с т. кип. 73° (2—

3 *мм*), нитробензол; фракция II, т. кип. 120— 210° (3 *мм*), красновато-желтое масло, закристаллизовавшееся в холодильнике, 3,75 *г*. После перекристаллизации из гептана и спирта — бесцветные листочки с т. пл. 82°; выход 2,86%

Найдено %: C 68,34; 68,20; H 5,03; 5,11
$C_{13}H_{11}O_3N$. Вычислено %: C 68,11; H 4,84

3 *г* полученного 4-метоксинитродифенила нагрето на масляной бане до 200—220° с 9 *г* хлоргидрата пиридина в течение 6 час. По охлаждении осадок извлечен эфиром; эфирный экстракт промыт разбавленной соляной кислотой, водой; эфир отогнан. Полукристаллический остаток перегнан в вакууме над раскаленной цинковой пылью, извлечен эфиром, промыт 10%-ным раствором едкого натра, водой; эфир отогнан. Остаток перекристаллизован из метилового спирта. Температура плавления и смешанная температура плавления с 3-нитродифенилом 59°.

В этом и в следующих опытах оптический анализ полукристаллической массы, полученной перегонкой с перегретым паром, смог быть произведен только после отделения ее от незначительной (2—3% по весу) примеси темной смолы, которая анализировалась отдельно. Поэтому полученная темная полукристаллическая масса отделена от темной смолы однократным промыванием сильно охлажденным спиртом и отдана на оптический анализ.

4-Метокси-4′-нитродифенил получен, по Джонсу и Чэпману [14], нитрованием дифенилового эфира бензойной кислоты, последующим омылением образовавшегося 4-нитродифенилового эфира бензойной кислоты и метилированием диметилсульфатом полученного 4-нитро-4′-оксидифенила. Перекристаллизован из спирта; т. пл. 111°. Температура плавления 4-нитро-4′-метоксидифенила 111° [15]. 4-Метокси-2′-нитродифенил получен разложением диазотированного ортонитроанилина в присутствии ацетата натрия в анизоле. Выделена фракция с т. кип. 142° (2 *мм*). После кристаллизации из четыреххлористого углерода т. пл. 64°. Температура плавления 4-метокси-2′-нитродифенила 64° [14].

Качественный просмотр спектра поглощения смолы, отмытой спиртом от продукта реакции в этом опыте (см. выше), а также в следующих опытах, показывает, что смолы сохраняют общий характер спектра мета-изомера, но первая полоса поглощения (в области 25 000—35 000 $см^{-1}$) значительно интенсивнее, чем у мета-изомера. Следовательно, спиртовой раствор смолы содержит мета-изомер, но в меньшем количестве, чем сам продукт реакции. Сами продукты осмоления характерного спектра не обнаруживают.

Разложение парахлорфенилдиазонийборофторида в нитробензоле. Взято 130 *г* (1 *мол*) борофторида парахлорфенилдиазония, 300 *г* (4 *мол*) нитробензола. Внесение в течение 3 час. при 120°, выдержка при 125° в течение 1 часа. После обычной обработки и отгонки большей части нитробензола при перегонке получено при 95—120° (0,01 *мм*) 2,56 *г* красноватого, при стоянии закристаллизовавшегося масла. После кристаллизации из метилового спирта и легкокипящего петролейного эфира т. пл. 89°. Температура плавления 4-хлор-3′-нитродифенила 89° [16]. 4-Хлор-4′-нитродифенил выделен как более высокоплавкий продукт при разложении диазотированного парахлоранилина в нитробензоле в присутствии ацетата натрия, перекристаллизован из гептана; т. пл. 143°. Температура плавления 4-хлор-4′-нитродифенила 143° [17]. 4-Хлор-2′-нитродифенил выделен при разложении диазотированного парахлоранилина в нитробензоле в присутствии ацетата натрия в виде фракции с т. кип. 140—170° (4 *мм*). После перекристаллизации из спирта и из гептана т. пл. 64°. Температура плавления 4-хлор-2′-нитродифенила 59—61° [18].

Разложение борофторида ортокарбометоксифенилдиазония в нитробензоле. 126 *г* (0,5 *мол*) диазониевой соли внесено в течение 2 час.

при 120° в 274 *г* (2,2 *мол*) нитробензола. Выдержка при 125° в течение часа. Выделенная при первой перегонке фракция с т. кип. 110—225° (4 *мм*) фракционирована еще раз при 4 *мм*:

Фр. I, т. кип. 71°, нитробензол
Фр. II, т. кип. 150—190°; 2,5 *г*
Фр. III, т. кип. 190—200°; 2,7 *г*

Фракции II и III закристаллизовались. Из обеих фракций при раздельной кристаллизации из этилового спирта получено вещество с т. пл 86—87°; смешанная проба обоих веществ имеет ту же температуру плавления

Найдено % :С 65,47; 65,72; Н 4,36; 4,33; N 5,83; 5,90
$C_{14}H_{11}O_4N$. Вычислено %: С 65,37; Н 4,31; N 5,44

0,4 *г* полученного метилового эфира нитродифенилкарбоновой-2 кислоты было омылено кипячением в течение 3 час. с 25 *мл* 10%-ного раствора едкого кали в спирте. После отгонки спирта от подкисления соляной кислотой выделилась кислота с т. пл. 265° после кристаллизации из метилового спирта

Найдено %: С 61,45; 61,51; Н 3,60; 3,65
$C_{13}H_9O_4N$. Вычислено %: С 61,66; Н 3,58

10,5 *г* ортойодтолуола, 12,4 *г* метанитройодбензола, 15 *г* порошка меди нагреты до 270° в течение получаса. В результате вакуумной разгонки продукта реакции выделена фракция с т. кип. 155—160° (4 *мм*). После кристаллизации из этилового спирта т. пл. 68—71°. Температура плавления 2-метил-3'-нитродифенила 71° [12].

0,9 *г* кристаллов с т. пл. 68—71° после окисления хромовой смесью дали кислоту; после кристаллизации из этилового спирта т. пл. ~260°. Насыщением хлористым водородом кипящего раствора полученной кислоты в метиловом спирте получен метиловый эфир этой кислоты. После кристаллизации из этилового спирта температура плавления и смешанная температура плавления с 2-карбометоксинитродифенилом, полученным разложением борофторида 2-карбометоксифенилдиазония в нитробензоле, 86—87°

Найдено % С 65,50; 65,70; Н 4,35; 4,32
$C_{14}H_{11}O_4N$. Вычислено % С 65,37; Н 4,31

4-Нитро-2'-карбометоксидифенил получен разложением диазотированного метилового эфира антраниловой кислоты в присутствии ацетата натрия в нитробензоле, выделением более высококипящей и более высокоплавкой фракции с т. кип. 197—200° (4—5 *мм*). После кристаллизации из метилового спирта т. пл. 79—80°. Температура плавления метилового эфира 4-нитродифенилкарбоновой-2' кислоты 75—76° [19]

Найдено %: С 65,99; 66,12; Н 4,30; 4,31
$C_{14}H_{11}O_4N$. Вычислено %: С 65,37; Н 4,31

Смешанная температура плавления с продуктом разложения борофторида 2-карбометоксифенилдиазония в нитробензоле (т. пл. 86—87°) — 56—78°.

2-Метил-2'-нитродифенил получен по Задлеру и Пауэллу конденсацией ортойоднитробензола и ортойодтолуола действием меди, последующей разгонкой в вакууме, т. кип. 155—167° (5 *мм*), и кристаллизацией из спирта, т. пл. 62° (Задлер и Поуэлл [20] дают для 2-нитро-2'-метилдифенила т. пл. 64°).

Окислением хромовой смесью 2-нитро-2'-метилдифенила получена кислота, имеющая после кристаллизации из хлороформа т. пл. 168°. Температура плавления 2-нитродифенилкарбоновой-2'-кислоты 168° [21], 165—166,5° [20]. Кипячением этой кислоты в абсолютном метило-

вом спирте при пропускании хлористого водорода получен 2-нитро-2′-карбометоксидифенил. После кристаллизации из гептана т. пл. 56—58°

Найдено %: C 65,30; 65,48; H 4,38; 4,51

$C_{14}H_{11}O_4N$. Вычислено %: C 65,37; H 4,31

Разложение борофторида паракарбэтоксифенилдиазония в нитробензоле. 95 *г* (0,36 *мол*) диазониевой соли внесено в течение 2 час. при 90° в 204 *г* (1,7 *мол*) нитробензола. Выдержка 1 час при 95°. После обычной обработки и отгонки в вакууме нитробензола остаток перегнан в вакууме. При 160—200° (3 *мм*) перегналось 3,5 *г* масла, быстро закристаллизовывающегося. После кристаллизации из этилового спирта т. пл. 113—114,5°. Температура плавления этилового эфира 3-нитродифенил-4′-карбоновой кислоты 113,7—114,4° [22].

Этиловый эфир 4′-нитродифенил-4-карбоновой кислоты получен этерификацией кипячением в этиловом спирте при пропускании хлористого водорода 4′-нитродифенил-4-карбоновой кислоты с т. пл. 338° (Берлинер, Бломмерс [22] дают для 4′-нитродифенил-4-карбоновой кислоты т. пл. 336,2—339,2°), в свою очередь полученной окислением хромовой смесью 4-нитро-4′-метилдифенила. После кристаллизации из гептана т. пл. 112°. Температура плавления этилового эфира 4′-нитродифенил-4-карбоновой кислоты 112,2—112,5° [22].

Этиловый эфир 2′-нитродифенил-4-карбоновой кислоты получен из 2-нитро-4′-метилдифенила с т. пл. 37° окислением хромовой смесью в 2-нитродифенил-4′-карбоновую кислоту с температурой плавления после кристаллизации из спирта 250° (температура плавления 2-нитродифенил-4′-карбоновой кислоты 250°) [7]. Полученная кислота этерифицирована кипячением в этиловом спирте при пропускании хлористого водорода. Температура плавления после перекристаллизации из гептана 71—72°

Найдено %: C 66,27; 66,40; H 5,01; 4,97

$C_{15}H_{13}O_4N$. Вычислено %: C 66,35; H 4,83

Разложение борофторида ортохлорфенилдиазония в нитробензоле. 100 *г* (0,42 *мол*) диазониевой соли внесено при 130° в течение 2 час. в 230 *г* (1,9 *мол*) нитробензола. Выдержка при 130° в течение одного часа. Обработка обычная. После отгонки нитробензола получена фракция с т. кип. 185—193° (7—8 *мм*) 12,2 *г*. После кристаллизации из метилового спирта и гептана т. пл. 71° (температура плавления 2′-хлор-2 -нитродифенила 71°) [23]. Вещество не дает депрессии температуры плавления с 2-хлор-2′-нитродифенилом, выделенным из продуктов разложения диазотированного ортохлоранилина по методу Гомберга.

Разложение борофторида ортонитрофенилдиазония в нитробензоле. 100 *г* (0,4 *мол*) диазониевой соли внесено в течение 4 час. при 120° в 225 *г* (1,8 *мол*) нитробензола. Выдержка при этой же температуре в течение 4 час. до прекращения выделения белого дыма. Смола выпала при промывании бензольного раствора 10%-ным раствором едкого натра; она промыта бензолом. Соединенные бензольные растворы промыты насыщенным раствором NaCl, высушены $CaCl_2$. После отгонки бензола и в небольшом вакууме нитробензола смесь перегнана в вакууме. При 2 *мм* и 165—210° перегналась вязкая красная масса (15 *г*), которая при стоянии частично закристаллизовалась. Кристаллы отсосаны от красной массы, которая не кристаллизуется при долгом стоянии, вес их 10 *г*, и дважды кристаллизованы из ледяной уксусной кислоты; температура плавления 124°. Вещество не дает депрессии температуры плавления с 2,2′-динитродифенилом, полученным из диазотированного ортонитроанилина и хлористой меди по Ульману.

ВЫВОДЫ

1. При разложении в нитробензоле арилдиазонийборофторидов с арилами — фенилом, паратолилом, параметоксифенилом, парахлорфенилом, ортокарбометоксифенилом, паракарбэтоксифенилом — арил вступает

только в мета-положение нитробензола, что подтверждено также оптическим анализом продуктов разложения методом ультрафиолетовой спектроскопии.

2. Эти реакции доказывают гетеролитический характер распада борофторидов арилдиазониев.

3. При разложении в нитробензоле борофторидов ортонитро- и орто-хлорфенилдиазониев выделены только 2-нитро- и 2-хлор-2′-нитродифенил соответственно. Дано объяснение причины образования орто-изомеров в этих двух случаях.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
16.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов и Л. Г. Макарова. Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1947**, 213; Л. Г. Макарова и М. К. Матвеева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1958**, 565; Л. Г. Макарова и Е. А. Грибченко, Изв. АН СССР отд. хим. н. 1958, 693.
2. Л. Г. Макарова и М. К. Матвеева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 435.
3. M. Gomberg, W. E. Bachmann, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 2339 (1924).
4. W. S. W. Grieve, D. H. Hey, J. Chem. Soc. **1934**, 1797.
5. D. H. Hey, J. Chem. Soc. **1934**, 1966; 1948, 2213.
6. H. Wieland, S. Schapiro, H. Metzger, Ann. Chem. **513**, 93 (1934).
7. W. S. W. Grieve, D. H. Hey, J. Chem. Soc. **1932**, 1888.
8. J. Elks, D. H. Hey, J. Chem. Soc. **1943**, 441.
9. H. Loebl, G. Stein, J. Weiss, J. Chem. Soc. **1949**, 2074; **1950**, 2704.
10. H. Hübner, Ann. Chem. **209**, 340 (1881).
11. H. Hübner, Lüddens, Ber. 8, 871 (1875).
12. D. H. Hey a comp., J. Chem. Soc. **1951**, 2892; **1952**, 2094; D. L. F. de Tar, J. Harry jr., J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1442 (1952).
13. D. H. Hey, E. W. Walker, J. Chem. Soc. **1948**, 2213.
14. B. Jones., F. Chapman, J. Chem. Soc. **1952**, 1829.
15. F. Bell, J. Kenyon, J. Chem. Soc. **1926**, 3048.
16. W. Blakey, H. A. Scarborough, J. Chem. Soc. **1927**, 3004.
17. Q. Angeletti, Chem. Zbl. **1926**, **11**, 3045.
18. C. K. Bradscher, L. I. Wissow, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 404 (1946).
19. R. L. Dannley, M. Sternfeld, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4543 (1954).
20. A. M. Sadler, G. Powell, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 2650 (1934).
21. F. Bell, J. Chem. Soc. **1934**, 838.
22. E. Berliner, E. A. Blommers, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 2479 (1951).
23. L. Mascarelli, D. Gatti, Atti RAL **13**, 887 (1931); Gazz. **61**, 782 (1931).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 12

О. В. КИЛЬДИШЕВА, В. В. ШОКИНА и *И. Л. КНУНЯНЦ*

α, β-ДИЗАМЕЩЕННЫЕ-α-АЦИЛАМИНОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

СООБЩЕНИЕ 3. α,α-ДИАЦИЛАМИНО-β-ГАЛОИДОПРОПИОНОВЫЕ КИСЛОТЫ *

Ранее было показано [1], что α, β-дигалоидо-α-ациламинопропионовые кислоты (I) легко реагируют с водой, спиртами, аминами и меркаптанами с образованием соответствующих α-замещенных-α-ациламино-β-галоидокарбоновых кислот (II). Все попытки получить α,α-диациламино-β-галоидопропионовые кислоты (III) (где X = NHCOR) реакцией α,

$$\mathrm{HalCH_2{-}C(Hal)(COOH){-}NHCOR} \xrightarrow[-\mathrm{HHal}]{\mathrm{HX}} \mathrm{HalCH_2{-}C(X)(COOH){-}NHCOR}\ \text{(II)},$$

где X = OH, OAlk, N⟨H⟩ (пиперидино), SC_2H_5

β-дигалоидо-α-ациламинопропионовых кислот с соответствующими амидами к успеху не привели. Однако дальнейшее исследование показало, что α, α-диациламино-β-галоидопропионовые кислоты (III) легко получаются при конденсации галоидопировиноградных кислот с соответствующими нитрилами в присутствии концентрированной серной кислоты, аналогично известному способу получения α, α-диациламинокарбоновых кислот [2]

$$\mathrm{HalCH_2{-}C(=O){-}COOH} \xrightarrow[\mathrm{H_2SO_4}]{\mathrm{NCR}} ; \xrightarrow[\mathrm{H_2O}]{} \mathrm{HalCH_2C(NHCOR)_2{-}COOH}\ \text{(III)}.$$

Этим способом были получены следующие α, α-диациламино-β-галоидопропионовые кислоты (III) (см. табл. 1).

Все полученные кислоты легко кристаллизовались из обычных органических растворителей, но, как правило, удерживали молекулу растворителя. При нагревании α,α-дибензоиламино-β-галоидопропионовых кислот в спирте или этилацетате легко отщепляется галоидоводород с образованием промежуточной 2-фенил-4-бензоиламинооксазолин-4-карбоновой кислоты (IV), которая при дальнейшем действии воды гидролизуется с образованием α-амино-α-бензоиламино-β-бензоилоксипропионовой кислоты (V) с т. пл. 148—150° (с разложением), последняя в водном бикарбонате не растворяется. Если же полученную кислоту (V) оставить на продолжительное время в насыщенном растворе бикарбоната, то вследствие миграции бензоильного остатка от атома кислорода к атому азота получается уже растворимая в бикарбонате α, α-дибензоиламино-β-оксипропионовая кислота (VI) с т. пл. 162—163° (с разложением).

---

* Сообщение 2, см. [1].

$$HalCH_2C(NHCOC_6H_5)_2-COOH \xrightarrow[-HHal]{\Delta} \left[\text{(IV)} \right] \xrightarrow{H_2O} C_6H_5COOCH_2C(NHCOC_6H_5)(NH_2)-COOH \xrightarrow[H_2O]{NaHCO_3} CH_2(OH)-C(NHCOC_6H_5)_2-COOH$$

(IV) (V) (IV)

$HalCH_2C(NHCOC_6H_5)_2COOH \xrightarrow{NaOH} CH_2(OH)-C(NHCOC_6H_5)_2-COOH$

Механизм аналогичных превращений через промежуточные оксазолинкарбоновые кислоты был хорошо изучен Фраем [3] на примере β-хлор-α-бензоиламинопропионовой кислоты.

Ангидритизация α, α-диациламино-β-галоидопропионовых кислот при нагревании с уксусным ангидридом привела к насыщенным оксазолонам (VII) (см. табл. 2).

$$HalCH_2-C(NHCOR)_2-COOH \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} HalCH_2-C^{4}(NHCOR)\langle N^{3}=C^{2}(R)-O^{1}-C^{5}O\rangle$$

(VII)

Полученные оксазолоны обычно кристаллизовались из уксусного ангидрида в виде устойчивых бесцветных кристаллических соединений. При действии метилового спирта в отсутствие влаги на 2-метил-4-аце-

$HalCH_2-C(NHCOR)_2-COOH\cdot X$

Таблица 1

R	Hal	X Кристаллизационный растворитель	Т. пл. в °С	Выход в %	Найдено в % / Вычислено в % C	H	Hal	N
C_6H_5	Cl	$CH_3COOC_2H_5$	161—162* (разл.)	73	58,56 / 58,00	4,99 / 5,29	8,95 / 8,17	7,01 / 6,44
C_6H_5	Br	CH_3OH	157 (разл.)	82	50,73 / 51,06	4,51 / 4,49	17,78 / 18,91	6,18 / 6,62
CH_3	Cl	H_2O	161—163	44	35,25 / 34,92	5,26 / 5,40	15,10 / 14,76	— / 11,64
CH_3	Br	H_2O	120	70	29,76 / 29,76	4,59 / 4,56	27,34 / 28,07	11,00 / 9,82

* Ранее описанный нами препарат с т. пл. 140—141°, полученный гидролизом 2-фенил-4-ацетокси-4-хлорметилоксазолона [6] и α,β-дихлор α бензоиламинопропионовой кислоты [7], при дальнейшем изучении оказался изомерным описываемому в этом сообщении, а именно, α,β-дибензоиламино-β-хлорпропионовой кислотой.

Таблица 2

$$\mathrm{HalCH_2-C(NHCOR)-N{=}C(R)-O-CO}$$ (кольцо: C—CO—O—C(R)=N)

Hal	R	Т. пл. в °С	Выход в %	Найдено в % / Вычислено в %			
				C	H	Hal	N
Cl	C_6H_5	190—191*	82	61,9 / 62,03	4,01 / 3,95	11,75 / 10,80	8,29 / 8,52
Br	C_6H_5	165—166**	80	54,14 / 54,69	3,63 / 3,48	22,10 / 21,4	7,21 / 7,21
Cl	CH_3	152	55***	39,43 / 41,07	4,37 / 4,4	17,80 / 17,3	
Cl	CH_3	135	55***	— / 33,73	— / 3,61	— / 32,13	— / 11,24

* Кристаллизовался из спирта.
** Кристаллизовался из уксусного ангидрида.
*** Для приготовления этих оксазолонов требовались более жесткие условия: 6-кратное количество уксусного ангидрида и температура 90—100° в течение 2—3 час. (до растворения кислоты), после чего уксусный ангидрид отгоняли в вакууме, остаток промывали эфиром и перекристаллизовывали из уксусного ангидрида.

тиламино-4-хлорметилоксазолон-5 легко получалась α-амино-α-ацетиламино-β-хлорпропионовая кислота (VIII) с т. пл. 135°.

$$\mathrm{ClCH_2C(NHCOCH_3)-N{=}C(CH_3)-O-CO} \xrightarrow{CH_3OH} \left[\mathrm{ClCH_2-C(NHCOCH_3)(NH_2)-CO-O-C(CH_3)(OCH_3)_2}\right] \xrightarrow{CH_3OH} \mathrm{ClCH_2C(NHCOCH_3)(NH_2)COOH}$$

«а» (VIII)

Такие случаи необычного расщепления оксазолонового кольца спиртом с образованием вместо нормальных эфиров свободных аминокислот были известны и ранее. Бергман и Граф [4], а позднее и другие [5] показали, что некоторые оксазолоны ведут себя как иминоэфиры и при действии спирта легко превращаются в ортоэфиры типа «а», дальнейший гидролиз которых приводит к аминокислотам. Однако 2-фенил-4-хлорметил-4-бензоиламинооксазолон не изменяется даже при кипячении со спиртом, в присутствии же каталитического количества HCl оксазолоно-

$$\mathrm{ClCH_2-C(NHCOC_6H_5)-N{=}C(C_6H_5)-O-CO} \xrightarrow{CH_3OH,\,HCl} \mathrm{ClCH_2C(NHCOC_6H_5)_2COOCH_3}\ \text{(IX)}$$

$$\mathrm{ClCH_2C(NHCOC_6H_5)_2COOH} \xrightarrow{CH_2N_2} \text{(IX)}$$

вое кольцо вскрывалось обычным образом с образованием метилового эфира β-хлор-α, α-дибензоиламинопропионовой кислоты (IX) с т. пл. 174°, идентичного эфиру, полученному диазометанированием β-хлор-α, α-дибензоиламинопропионовой кислоты. Следует отметить, что при действии эфирного раствора диазометана на β-хлор-α, α-дибензоиламинопропионовую кислоту наряду с эфиром (IX) получалось и некоторое количество 2-фенил-4-хлорметил-4-бензоиламино-оксазолена.

Диазометанированием β-хлор-α,α-диацетиламинопропионовой кислоты был получен метиловый эфир β-хлор-α, α-диацетиламинопропионовой кислоты (X) с т. пл. 164°. Реакция 2-фенил-4-галоидметил-4-бензоиламино-оксазолонов с аминами обычно сопровождалась отщеплением галоидоводорода с образованием амидов оксазолин-4-карбоновых кислот, так при взаимодействии эквимолекулярных количеств 2-фенил-4-хлорметил-4-бензоиламинооксазолона с анилином был выделен анилид 2-фенил-4-бензоиламино-оксазолин-4-карбоновой кислоты в виде хлоргидрата (XI) с т. пл. 129—131°. При перекристаллизации из водного спирта последний разлагался с образованием анилида α, α-дибензоиламино-β-оксипропионовой кислоты (XII) с т. пл. 184—185°.

$ClCH_2-C(NHCOC_6H_5)$ (оксазолон, 2-C_6H_5) $\xrightarrow{C_6H_5NH_2}$ $[ClCH_2-C(NHCOC_6H_5)_2-CONHC_6H_5]$ → (XI): 2-C_6H_5-оксазолин-4-$(NHCOC_6H_5)$-4-$CONHC_6H_5$ · HCl $\xrightarrow{H_2O}$ (XII): $HOCH_2-C(NHCOC_6H_5)_2-CONHC_6H_5$

оксазолон + (XIII) $(CH_3)_2C(SH)-CHNH_2-COOR$ → (XIV) $(CH_3)_2C(SH)-CH(COOR)-NH-CO-C(NHCOC_6H_5)$ (оксазолин, 2-C_6H_5)

R = CH_3, H

При нагревании эквимолекулярных количеств метилового эфира β, β-диметилцистеина (XIII) R = CH_3 с оксазолоном (VII) (R = C_6H_5, Hal = Cl) был выделен соответствующий амид 2-фенил-4-бензоиламино-оксазолин-4-карбоновой кислоты (XIV) R = CH_3 с т. пл. 147—148°. При нагревании диметилцистеина с оксазолоном (VII) (R = C_6H_5; Hal = Cl) в присутствии NaOH получили соединение (XIV); (R = H) с т. пл. 147° (с разложением).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

β-Галоидо-α,α-диациламинопропионовые кислоты (III)

Общий метод получения. К раствору 0,02 *мол* галоидопировиноградной кислоты в десятикратном количестве (по объему) концентрированной H_2SO_4 при температуре не выше —5° и при перемешивании прибавляли по каплям 0,04 *мол* соответствующего нитрила. Реак-

ционную массу перемешивали 1 час при охлаждении и 3 часа при комнатной температуре, после чего выливали на десятикратное по отношению к объему H_2SO_4 количество льда. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции и сушили. Следует отметить, что β-хлор-α, α-диацетиламинопропионовая кислота выпадала только через $1^1/_2$—2 часа. Полученные кислоты обычно кристаллизовались, удерживая молекулу растворителя. Данные анализа, температура плавления и выход полученных кислот приведены в табл. 1.

α-Амино-α-бензоиламино- β-бензоилоксипропионовая кислота (V)

1,17 *г* (0,003 *мол*) β-бром α, α-дибензоиламинопропионовой кислоты кипятили в течение 15 мин. в 20 *мл* метанола, затем прибавляли 5—10 *мл* холодной воды. На следующий день кристаллический осадок отфильтровывали, промывали водой, спиртом и сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Получили α-амино-α-бензоиламино-β-бензоилоксипропионовую кислоту с т. пл. 150—152° (с разложением); выход 85,0%. Полученная кислота в обычных органических растворителях не растворяется и не растворяется в бикарбонате натрия.

Найдено %: C 62,18; H 4,84
$C_{17}H_{16}O_5N_2$. Вычислено %: C 62,2; H 4,87

С диазометаном кислота (V) дает метиловый эфир с т. пл. 138—140°, последний со спиртовой HCl легко образует соответствующий хлоргидрат с температурой плавления после переосаждения из спирта эфиром 140° с небольшим разложением.

Найдено %: C 55,84; H 5,07; Cl 9,32; N 7,16
$C_{18}H_{19}O_5N_2Cl$. Вычислено %: C 57,06; H 5,01; Cl 9,30; N 7,39

α,α-Дибензоиламино-β-оксипропионовая кислота (VI)

0,5 *г* α-амино-α-бензоиламино-β-бензоилоксипропионовой кислоты взмучивали в насыщенном растворе бикарбоната. Через 2 часа раствор становился почти прозрачным. На следующий день раствор подкисляли 2 *N* H_2SO_4 до кислой реакции на конго, маслянистый осадок постепенно твердеет. Осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Получили 0,35 *г* (70%) α, α-дибензоиламино-β-оксипропионовой кислоты с т. пл. 162—163° (с разложением).

Найдено %: C 62,02; H 4,85
$C_{17}H_{16}O_5N_2$. Вычислено %: C 62,20; H 4,87

Кислота (VI) переосаждается из бикарбонатного раствора кислотами и легко растворяется в спирте и ацетоне.

2-Алкил- или 2-арил-4-галоидометил-4-ациламинооксазолоны-5 (VII)

Общий метод получения. α, α-диациламино-β-галоидопропионовую кислоту смешивали с 4-кратным количеством уксусного ангидрида и нагревали в течение 3—5 мин. до 80°. Один осадок быстро сменялся другим. Реакционную массу охлаждали. Осадок отфильтровывали, промывали эфиром, оксазолоны хорошо растворялись в спирте и кристаллизовались из уксусного ангидрида. Данные анализа, температура плавления и выход полученных оксазолонов приведены в табл. 2.

α-Амино-α-ацетиламино-β-хлорпропионовая кислота (VIII)

1 *г* 2 метил-4-хлорметил-4-ацетиламинооксазолона растворяли в 6 *мл* абсолютного метанола. Через несколько часов начинал появляться кристаллический осадок. Раствор оставляли на ночь в рефрижераторе, вы-

павший осадок отфильтровывали. Получили 0,75 *г* α-амино-α-ацетиламино-β-хлорпропионовой кислоты с т. пл. 135°; выход 85%.

Найдено %: C 32,99; H 5,14; Cl 19,44
$C_5H_9O_3N_2Cl$. Вычислено %: C 33,33; H 5,0; Cl 19,7

Кислота (VIII) хорошо растворима в воде, с нингидрином дает положительную реакцию только после добавления нескольких капель раствора $NaHCO_3$.

Метиловый эфир β-хлор-α,α-дибензоиламинопропионовой кислоты (IX)

а) 0,5 *г* β-хлор-α, α-дибензоиламинопропионовой кислоты взмучивали в эфире и обрабатывали эфирным раствором диазометана. Один осадок сменялся другим. Осадок отфильтровывали и многократно кристаллизовали из абсолютного CH_3OH. Получили метиловый эфир β-хлор-α, α-дибензоиламинопропионовой кислоты с т. пл. 172—174° (с разложением).

Найдено %: C 59,09; H 4,83; Cl 9,8; N 8,07
$C_{18}H_{17}O_4N_2Cl$. Вычислено %: C 59,9; H 4,71; Cl 9,8; N 7,76

Из эфирного маточника выделили 0,05 *г* 2-фенил-4-бензоиламино-4-хлорметилоксазолона с т. пл. 188—189° (из метилового спирта). Смешанная проба с оксазолоном, полученным выше депрессии температуры, плавления не дает.

б) 0,2 *г* 2-фенил-4-бензоиламино-4-хлорметилоксазолона нагревали с 2 *мл* CH_3OH, содержавшего 3%-ный сухой HCl Спирт удаляли, остаток перекристаллизовывали из CH_3OH. Получили 0,1 *г* метилового эфира β-хлор-α, α-дибензоиламинопропионовой кислоты с т. пл. 168—169°. Смешанная проба с эфиром, приготовленным по способу «а», депрессии температуры плавления не дает.

Метиловый эфир β-хлор-α,α-диацетиламинопропионовой кислоты (X)

Действием эфирного раствора диазометана на β-хлор-α, α-диацетиламинопропионовую кислоту получили метиловый эфир β-хлор-α, α-диацетиламинопропионовой кислоты с т. пл. 164°.

Найдено %: C 40,5; H 5,49; Cl 14,78
$C_8H_{13}O_4N_2Cl$. Вычислено %: C 40,6; H 5,49; Cl 15,01

Анилид-2-фенил-4-бензоиламинооксазолин-4-карбоновой кислоты (X (HClсоль)

0,33 *г* (0,001 *мол*) 2-фенил-4-хлорметил-4-бензоиламинооксазолона-5 взмучивали в 1 *мл* абсолютного эфира и при перемешивании прибавляли 0,1 *г* (0,001 *мол*) анилина. На следующий день реакционную массу разбавляли эфиром. Осадок отфильтровывали и промывали абсолютным эфиром. Получили анилид-2-фенил-4-бензоиламинооксазолин-4-карбоновой кислоты в виде HCl соли с т. пл. 129—131°. Выход количественный.

Найдено %: C 65,48; H 5,14; Cl 7,46; N 10,20
$C_{23}H_{20}O_3N_3Cl$. Вычислено %: C 65,71; H 4,74; Cl 8,42; N 9,97

Анилид β-окси-α, α-дибензоиламинопропионовой кислоты (XII)

0,37 *г* (0,001 *мол*) 2-фенил-4-бензоиламино-4-бромметилоксазолона-5 обрабатывали анилином так же, как это было описано в предыдущем эксперименте. Осадок анилида-2-фенил-4-бензоиламино-оксазолин-4-карбоновой кислоты (HBr соль) растворяли в горячем спирте или ацетоне, охлаждали и прибавляли несколько капель холодной воды. Выпавший кристаллический осадок отфильтровывали. Получили анилид β-окси-α,α-дибензоиламинопропионовой кислоты с т. пл. 184—185°.

Найдено %: C 68,20; H 5,37; N 10,34
$C_{23}H_{21}O_4N_3$. Вычислено %: C 68,48; H 5,21; N 10,42

Метиловый эфир N (-4-карбо-4-бензоиламино-2-фенилоксазолин) диметилцистеина (XIV) ($R=CH_3$)

0,37 *г* (0,001 *мол*) 2-фенил-4-бензоиламино-4-бромметилоксазолона-5 смешивали с избытком 0,4 *г* метилового эфира диметилцистеина и постепенно в течение 5 мин. нагревали до 80°, затем охлаждали и извлекали абсолютным эфиром. Эфирный экстракт промывали 2 *N* H_2SO_4, водой, сушили. Эфир удаляли, маслянистый остаток постепенно закристаллизовывался. Получили 0,25 *г* (XIV) ($R = CH_3$) с т. пл. 146—147° с небольшим разложением (из эфира).

Найдено %: C 60,28; H 5,33; N 8,98
$C_{23}H_{25}O_5N_3S$. Вычислено %: C 60.6; H 5,48; N 9.2

Эфир XIV ($R = CH_3$) обеспечивает раствор йода в KJ.

N [α,α-ди(бензоиламино)-β-окси пропионилдиметилцистеин (XIV) ($R=H$)

0,37 *г* (0,001 *мол*) 2-фенил-4-бензоиламино-4-бромметилоксазолона-5, 0,15 *г* (0,001 *мол*) диметилцистеина и 2 *мл* 1 *N* NaOH (0,002 *мол*) нагревали на водяной бане 2 часа. Полученный раствор фильтровали и подкисляли 20% H_2SO_4. Выпавший осадок растворяли в насыщенном растворе $NaHCO_3$ и вновь подкисляли 2 *N* H_2SO_4 до кислой реакции на конго. Получили (XVI) ($R = H$) с т. пл. 147° с разложением.

Найдено %: C 57,62; H 5,24; S 6,32; N 8,39
$C_{22}H_{24}O_6N_3S$. Вычислено %: C 57,64; H 5,26; S 6,98; N 9,17

Соединение (XIV) дает положительную реакцию с $FeCl_3$ и обесцвечивает раствор йода в KJ.

ВЫВОДЫ

1. Галоидопировиноградные кислоты вступают в конденсацию с нитрилами карбоновых кислот с образованием β-галоидо-α, α-диациламинопропионовых кислот.
2. β-Галоидо-α, α-диациламинопропионовые кислоты превращены: а) в новые производные серина, несущие в α-положении ациламинозаместитель, б) в 2-арил-(или алкил)-4-ациламино-4-галоидометилоксазолоны.
3. Полученные оксазолоны являются сильными ацилирующими агентами, причем ацилирование этими оксазолонами обычно связано с вторичным превращением продукта ацилирования в ациламинооксазолины. Омылением 2-метил-4-ацетиламино-4-хлорметилоксазолона получена новая α-амино-α-ацетиламино-β-хлорпропионовая кислота.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
29.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. О. В. Кильдишева, М. Г. Линькова, З. В. Беневоленская и И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 834.
2. Bottinger, Ber. 14, 1599 (1881).
3. E. Fry, J. Organ. Chem. 14, 887 (1949).
4. M. Bergman, K. Grafe, Z. physiol. Chem. 187, 183, (1930).
5. J. Gongalves, J. Greenstein, Arch. Biochem. 16, 1 (1948); The chemistry of Penicilin, N. Y., 1949, 734, 735.
6. О. В. Кильдишева, М. Г. Линькова и И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1955, 271.
7. О. В. Кильдишева, М. Г. Линькова и И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1955, 282.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 12

А. Д. ПЕТРОВ, Н. П. СМЕТАНКИНА, Г. И. НИКИШИН

ПРЯМОЙ СИНТЕЗ 1,1-ДИХЛОР-1-СИЛАЦИКЛОПЕНТАНА

Все известные циклические кремнеорганические соединения, цикл в которых образован углеродными атомами и атомом кремния, ранее получались только металлоорганическим методом синтеза [1—4]. Недавно мы сообщили [5] о том, что в результате взаимодействия 1,2-дихлорбутена-3 и 1,4-дихлорбутена-2 с меднокремневым сплавом осуществляется реакция циклизации и образуется 1,1-дихлор-1-силациклопентен-3. Несомненно, было интересно изучить и превращение 1,4-дихлорбутана в прямом синтезе, так как можно было полагать, что и в данном случае произойдет замыкание цикла. Такое предположение, однако, находилось в противоречии с уже имевшимися данными Инглиша и сотрудников [6], согласно которым при взаимодействии $Cl(CH_2)_4Cl$ с Si образуется с ничтожным выходом только 1,4-бис-(трихлорсилил) бутан.

Сомневаясь в этих данных, мы предприняли исследование, в результате которого было установлено следующее: основным продуктом реакции 1,4-дихлорбутана с кремнием является 1,1-дихлор-1-силациклопентан (I). Выход его (содержание в конденсате) составил 30%. Другой моносилан — 1-дихлорсилилбутен-3 (II), очевидно, образовался в результате отщепления хлористого водорода от 1,4-дихлорбутана и последующего взаимодействия с кремнием продукта его дегидрохлорирования: 1-хлорбутена-3. Доказательством этого является 1-хлорбутен-3, обнаруженный нами в реакционной массе. Помимо упомянутых моносиланов при взаимодействии 1,4-дихлорбутана и кремния были выделены дисиланы —1-трихлорсилил-4-дихлорсилилбутан (III) и 1,4-бис (трихлорсилил)бутан (IV). Для подтверждения правильности строения перечисленных силанхлоридов, последние при помощи метилмагнийхлорида превращались в кремнеуглеводороды, которые в свою очередь дополнительно анализировались.

$$\begin{array}{l} CH_2\text{—}CH_2Cl \\ | \\ CH_2\text{—}CH_2Cl \end{array} + Si \xrightarrow{300\pm10^\circ} \underset{(I)}{\begin{array}{l} CH_2\text{—}CH_2 \\ | \\ CH_2\text{—}CH_2 \end{array} \!\!> Si <\!\! \begin{array}{l} Cl \\ \\ Cl \end{array}} + \underset{(II)}{HCl_2SiCH_2CH_2CH=CH_2}$$

$$+ \underset{(III)}{HCl_2Si(CH_2)_4SiCl_3} + \underset{(IV)}{Cl_3Si(CH_2)_4SiCl_3}$$

Были изучены некоторые химические свойства 1,1-дихлор-1 силациклопентана. Так, при хлорировании его хлористым сульфурилом хлор замещает водород, находящийся у β-углеродного атома. При взаимодействии 1,1,3-трихлор-1-силациклопентана (V) с метилмагнийхлоридом наряду с реакцией замещения атомов хлора метильными группами имеет место реакция размыкания цикла по связи Si—C или так называемая реакция β-распада [7]:

$$\begin{array}{c}CH_2-CH_2\\|\qquad\quad\\CH_2\quad CH_2\end{array}\!\!>Si\!<\!\begin{array}{c}Cl\\ \\Cl\end{array}\xrightarrow[(C_6H_5COO)_2]{SO_2Cl_2}\begin{array}{c}CHCl-CH_2\\ \\CH_2-CH_2\end{array}\!\!>Si\!<\!\begin{array}{c}Cl\\ \\Cl\end{array}\xrightarrow{CH_3MgCl}(CH_3)\,SiCH_2CH_2CH=CH_2$$

(I) (V) (VI)

Свойства 1-(триметилсилил)бутена-3 (VI), образовавшегося в результате размыкания цикла, оказались идентичными со свойствами этого кремнеуглеводорода, приготовленного нами ранее по реакции Гриньяра—Вюрца из хлорметилтрихлорсилана и бромистого аллила [8]. При гидролизе 1,1-дихлор-1-силациклопентана водной щелочью, в условиях, которые применяются для превращения диэтилдихлорсилана в соответствующий диол [9], нами выделен лишь продукт конденсации — тетраметиленполисилоксан. Реакции 1,1-дихлор-1-силациклопентана с аллилмагнийбромидом и уксусным ангидридом протекают обычным образом, т. е. атомы хлора замещаются соответственно на аллильные и ацетоксильные группы.

$$\underset{VII}{(CH_2)_4Si\,(CH_2CH=CH_2)_2}\xleftarrow{CH_2=CH-CH_2MgBr}\underset{I}{(CH_2)_4SiCl_2}\xrightarrow{(CH_3COO)_2}\underset{VIII}{(CH_2)_4Si\,(OCOCH_3)_2}$$

К 1,1-диаллил-1-силациклопентану (VII) при —10° энергично присоединяется HBr. Получающийся при этом дибромид $(CH_2)_4Si(CH_2CHBrCH_3)_2$ нестоек; при нагревании он претерпевает β-распад, сопровождающийся выделением пропилена и образованием 1,1-дибром-1-силациклопентана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Прямой синтез. Через трубку, заполненную сплавом Si — Cu, при температуре 300 ± 10° со скоростью 23 *г/час* было пропущено 800 *г* 1,4-дихлорбутана. При разгонке 730 *г* реакционной массы, собранной после холодильника, выделены следующие продукты: силикохлороформ —38 *г* (5,3); четыреххлористый кремний — 44,5 *г* (6,1%); 1-хлорбутен-3— 24,3 *г* (3,3%) с т. кип. 74—75°, n_D^{20} 1,4226. Литературные данные [10]: т. кип. 74,5—75,5°, n_D^{20} 1,4233. В спектре комбинационного рассеяния этого соединения присутствуют частоты, характеризующие группу — $CH=CH_2$; 1-дихлорсилилбутен-3 (II) — 36,5 *г* (5%) с т. кип. 125,5—127° (743 *мм*); n_D^{20} 1,4446, d_4^{20} 1,0724; 1,1-дихлор-1-силациклопентан (I) 217 *г* (29,7%) с т. кип. 139,5° (732 *мм*); n_D^{20} 1,4645; d_4^{20} 1,1768; найдено *MR* 36,40; вычислено *MR* 36,67. Литературные данные [1,2]: т. кип. 140—141° (752 *мм*), n_D^{20} 1,4644; d_4^{20} 1798; т. кип. 141°, n_D^{20} 1,4651; d_4^{20} 1,1505; 1-трихлорсилил-4- дихлорсилилбутан (III) 41 *г* (5,7%) с т. кип. 230° (729 *мм*); n_D^{20} 1,4792; d_4^{20} 1,3316; найдено *MR* 61,92, вычислено *MR* 61,47.

Найдено %: C 17,52; H 3,09; Si 19,64
$C_4H_9Si_2Cl_5$. Вычислено %: C 16,53; H 3,12; Si 19,33

1,4-Бис-(трихлорсилил) бутан (IV) 44,5 (6,1%) с т. кип. 251,5° (738 *мм*) т. пл. 26,5—27°, n_D^{30} 1,4722; d_4^{30} 1,3823, найдено *MR* 65,86; вычислено *MR* 65,47.

Найдено %: C 15,12; H 2,55; S: 18,00
$C_4H_8Si_2Cl_6$. Вычислено %: C 14,78; H 2,48; Si 17,28

Остаток 134 *г* (18,4%). При расчете выхода продуктов промежуточные фракции не учитывались. Увеличение скорости пропускания 1,4-дихлорбутана с 23 *г/час* до 30 *г/час* снизило выход 1,1-дихлор-1-силациклопентана с 29,7 до 25%.

Метилирование продуктов прямого синтеза (IV)—(VII). Метилирование осуществлялось метилмагнийхлоридом, бравшимся в избытке. Методика

опытов была приблизительно одинаковой во всех случаях. К эфирному раствору CH_3MgCl, приготовленному из 14,6 *г* (0,6 *мол*) магния и хлористого метила в течение 40 мин. прибавлялось 31 *г* (0,2 *мол*) 1,1-дихлор-1-силациклопентана. Реакционная масса после нагревания на водяной бане в течение 7 час. обрабатывалась водой и 5%-ной соляной кислотой. При перегонке из эфирного раствора было выделено 12,6 *г* (выход 55%) 1,1-диметил-1-силациклопентана с т. кип. 104,5° (73 *мм*); n_D^{20} 1,4340; d_4^{20} 0,7893.

Найдено %: С 63,30; Н 12,22; Si 24,17
$C_6H_{14}Si$. Вычислено %: С 63,07; Н 12,35; Si 24,58

Литературные данные [1,2]: т. кип. 105° (742 *мм*); n_D^{20} 1,4348; d_4^{20} 0,7939; т. кип. 107°, n_D^{25} 1,4335; d_4^{25} 0,780.

Из (II) был получен 1-диметилсилилбутен-3 с т. кип. 98,5° (735 *мм*); n_D^{20} 1,4161; d_4^{20} 0,7292; найдено *MR* 39,33, вычислено *MR* 39,33.

Найдено %: С 62,75; Н 12,44; Si 24,51
$C_6H_{14}Si$. Вычислено %: С 63,08; Н 12,36; Si 24,56

Из (III) был получен 1-триметилсилил-4-диметилсилилбутан с т. кип. 182° (752 *мм*); n_D^{20} 1,4341; d_4^{20} 0,7770; найдено *MR* 63,18; вычислено *MR* 63,32.

Найдено %: С 56,87; Н 12,36; Si 30,02
$C_9H_{24}Si_2$. Вычислено %: С 57,35; Н 12,84; Si 29,81

Из (IV) был получен 1,4-бис-(триметилсилил) бутан с т. кип. 191,7° (746 *мм*); n_D^{20} 1,4270; d_4^{20} 0,7652. Литературные данные [3]: т. кип. 199° (748 *мм*); n_D^{25} 1,4244; d_4^{25} 0,763.

1,1-Диаллил-1-силациклопентан. Смесь, состоящая из 31 *г* (0,2 *мол*) 1,1-дихлор-1-силациклопентана и 72,6 *г* (0,6 *мол*) бромистого аллила в течение 2 час. прибавлялась к 19,5 *г* (0,8 *мол*) магния, помещенному в эфир. После кипячения реакционной массы в течение 7 час. часть эфира от нее отгонялась и нагревание продолжалось еще 1,5 часа при температуре 70—80°. Обычным путем из эфирного раствора было выделено 16,7 *г* (50,3%) 1,1-диаллил-1-силациклопентана с т. кип. 196,2° (738 *мм*); n_D^{20} 1.4851; d_4^{20} 0,8581; найдено *MR* 55,56; вычислено *MR* 55,35.

Найдено %: С 72,43; Н 10,75; Si 16,70
$C_{10}H_{18}Si$. Вычислено %: С 72,20; Н 10,91; Si 16,89

Присоединение HBr к 1,1-диаллил-1-силациклопентану. 11,3 *г* 1,1-диаллил-1-силациклопентана при —5 ÷ —10° насыщались бромистым водородом до достижения теоретического привеса. При перегонке реакционной массы был выделен продукт β-распада — 1,1-дибром-1-силациклопентан с т. кип. 178—180°; n_D^{20} 1,5240; d_4^{20} 1,7126.

Хлорирование 1,1-дихлор-1-силациклопентана. Смесь, состоящая из 83 *г* (0,54 *мол*) 1,1-дихлор-1-силациклопентана, 73 *г* (0,54 *мол*) хлористого сульфурила и 1 *г* перекиси бензоила нагревалась в течение 4 час., до полного прекращения выделения газа. При разгонке было выделено: 36,6 *г* 1,1,3-трихлор-1-силациклопентана с т. кип. 184,2° (752 *мм*), n_D^{20} 1,4879; d_4^{20} 1,3248; найдено *MR* 41,22; вычислено *MR* 41,51.

Найдено %: С 25,46; Н 3,62
$C_4H_7SiCl_3$ Вычислено %: С 25,34; Н 3,72

и 10 *г* вещества с т. кип. 210—215°; n_D^{20} 1,4929; d_4^{20} 1,4239, которое, по-видимому, является дихлорзамещенным производным 1,1-дихлор-1-силациклопентана; найдено *MR* 45,71; вычислено *MR* 46,35,

Взаимодействие 1,1,3-трихлорсилациклопентана с CH_3MgCl. К CH_3MgCl, приготовленному в эфире из 13,13 *г* (0,54 *мол*) магния и хлористого метила добавлено 34 *г* (0,18 *мол*) 1,1,3-трихлор-1-силациклопентана. После нагревания в течение 7 час. на водяной бане из реакционной массы было выделено 5,8 *г* (25,2%) 1-(триметилсилил)бутена-3 с т. кип. 110,5° (752 *мм*); n_D^{20}1,4149; d_4^{20}0,7372. Литературные данные [8]: т. кип. 111,5—112,5°; n_D^{20}1,4148; d_4^{20}0,7358. Спектр комбинационного рассеяния полученного кремнеуглеводорода тождественен приведенному в литературе [8] *.

1,1-Диацетокси-1-силациклопентан. Смесь, состоящая из 23,4 *г* (0,15 *мол*) 1,1-дихлор-1-силациклопентана и 30,6 *г* (0,3 *мол*) уксусного ангидрида, кипятилась 8 час. в колбе, снабженной обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой. При разгоне было получено 22,3 *г* (73,5%) 1,1-диацетокси-1-силациклопентана с т. кип. 92—93° (5 *мм*); n_4^{20}1,4408, d_D^{20}1,1143; найдено *MR* 47,92; вычислено *MR* 48,19.

Найдено %: С 47,38; Н 6,84; Si 13,99
$C_8H_{14}SiO_4$. Вычислено %: С 47,53; Н 6,93; Si 13,86

Гидролиз 1,1-дихлор-1-силациклопентана. По методике, аналогичной [9], из 1,1-дихлор-1-силациклопентана удалось выделить только полисилоксан с d_4^{20}1,1285.

Найдено %: С 48,16; Н 8,20; Si 27,26
$[C_4H_8SiO]_n$. Вычислено %: С 47,94; Н 8,05; Si 28,03

ВЫВОДЫ

1. Исследовано поведение в прямом синтезе 1,4-дихлорбутана. Установлено, что основным продуктом реакции является 1,1-дихлор-1-силациклопентан.

2. Изучены реакции 1,1-дихлор-1-силациклопентана с хлористым сульфурилом, уксусным ангидридом, магний-бромаллилом и водной щелочью.

3. 1,1,3-трихлор-1-силациклопентан, образующийся при хлорировании 1,1-дихлор-1-силациклопентана, при взаимодействии с гриньяровым реагентом претерпевает β-распад, сопровождающийся размыканием цикла.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
30.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Платэ, Н. А. Момма и Ю. П. Егоров, Докл. АН СССР 97, 847 (1954).
2. R. West, J. Amer. Chem. Soc. 76, 6012 (1954).
3. R. West, E. Rochow, Naturwissenschaften. 40, 142 (1953).
4. L. H. Sommer, C. Baut. J. Amer. Chem. Soc. 76, 5002 (1954).
5. А. Д. Петров, Г. И. Никишин, Н. П. Сметанкина и Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1955, 947.
6. W. D. English, A. Taurins, R. V. Nicholls, Canad. J. Chem. 30, 646, (1952).
7. L. H. Sommer, G. M. Goldberg, E. Dorfman, F. C. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc. 68, 1083 (1946).
8. А. Д. Петров и Г. И. Никишин, Изв. АН СССР, Отд. хим.н., 1952, 1128.
9. P. D. George, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc., 75, 1585 (1953).
10. A. I. Uvala, Ber. 63, 1992 (1930).

* Спектры комбинационного рассеяния света были любезно сняты Ю. П. Егоровым.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 12

А. Ф. ПЛАТЭ и В. И. СТАНКО

ПОЛУЧЕНИЕ ДИЦИКЛОПЕНТИЛМЕТАНА И 1,3-ДИЦИКЛОПЕНТИЛПРОПАНА НА ОСНОВЕ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

Углеводороды ряда α, ω-дициклопентилалканов, общей формулы $C_5H_9-(CH_2)_n-C_5H_9$, пока не были обнаружены в нефтях, хотя аналогичные им углеводороды с шестичленными циклами, в частности дициклогексил и его гомологи, в нефтях найдены. Возможно, это объясняется тем, что данные структуры в условиях генезиса и миграции нефти переходят в другие, более устойчивые углеводороды, поскольку было, например, показано, что дициклопентил при действии хлористого алюминия легко и количественно изомеризуется в декалин [1]. Однако возможно также, что отсутствие соответствующих эталонов не дало пока возможности обнаружить в нефтях углеводороды этого ряда. Действительно, α, ω-дициклопентилалканы изучены совершенно недостаточно и до последнего времени в литературе почти не описаны, тогда как α, ω-дициклогексилалканы изучены много лучше. С целью изучения физических свойств и спектров комбинационного рассеяния этих углеводородов мы предприняли синтез [2,3] первых членов ряда α, ω-дициклопентилалканов и, включая углеводороды, синтез которых описан в настоящей статье, получили углеводороды с двумя пятичленными кольцами общей формулы, приведенной выше, где n равняется от 0 до 5.

Дициклопентилметан был получен ранее Неницеску и Чоранеску [4] по следующей методике: при взаимодействии хлорангидрида циклопентанкарбоновой кислоты с циклопентеном в присутствии циклогексана в качестве растворителя сперва происходит присоединение хлорангидрида по двойной связи, а затем замена атома хлора на атом водорода за счет циклогексана, который в данном случае служит восстановителем. Образовавшийся дициклопентилкетон был восстановлен по Клемменсену. Нам казалось, что при таком методе синтеза возможна частичная изомеризация пятичленного цикла в шестичленный и поэтому мы избрали другой путь, исходя из циклопентадиена, при котором, как нам казалось, изомеризации циклов произойти не могло:

$$C_5H_6 \xrightarrow[Ni]{H_2} C_5H_8 \xrightarrow{HBr} C_5H_9-Br \xrightarrow[HCHO]{Mg} C_5H_9-CH_2OH \xrightarrow{PBr_3} C_5H_9-CH_2Br \xrightarrow[C_5H_9-Cl]{Mg}$$

$$C_5H_9-CH_2-C_5H_9 \xrightarrow[Ni]{H_2} C_5H_9-CH_2-C_5H_9$$

Действительно, константы полученного дициклопентилметана несколько отличаются от приведенных в литературе.

Синтез ранее неописанного 1,3-дициклопентилпропана был осуществлен по следующей схеме:

$$C_5H_9-MgBr + ClCH_2CH=CH_2 \rightarrow C_5H_9-CH_2CH=CH_2 \xrightarrow[[C_6H_5COO]_2]{HBr}$$

$$C_5H_9-CH_2CH_2CH_2Br \xrightarrow[\Delta^2\text{-}C_5H_7Cl]{Mg} C_5H_9-(CH_2)_3-C_5H_7 \xrightarrow[Ni]{H_2} C_5H_9-(CH_2)_3-C_5H_9$$

На стадии взаимодействия 1-бром-3-циклопентилпропана с магнием и Δ^2-цилкопентенилхлоридом наряду с получением 3-(Δ^2-циклопентенил)-1-циклопентилпропана наблюдалось также образование аллилциклопентана, аналогично случаю, описанному нами ранее [3]. Реакция проходит по следующей схеме:

Таблица

Физические свойства α,ω-дициклопентилалканов

Наименование углеводородов	Т. кип. в °C (при 10 *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Лит. ссылка
Дициклопентил	64,5—64,6	1,46429	0,8656	[5]
Дициклопентилметан	83,3—83,4	1,46777	0,8675	Настоящая работа
1,2-Дициклопентилэтан	99,2—99,3	1,46628	0,8620	[2]
1,3-Дициклопентилпропан	115,4	1,46658	0,8611	Настоящая работа
1,4-Дициклопентилбутан	130,3—130,4	1,46727	0,8606	[3]
1,5-Дициклопентилпентан	143,2—143,3	1,46816	0,8604	[3]

$$C_5H_9-CH_2CH_2CH_2Br + Mg + \Delta^2\text{-}C_5H_7-Cl \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{9{,}5\%}{C_5H_9-CH_2CH=CH_2} + \underset{53\%.}{C_5H_9-(CH_2)_3-C_5H_7}$$

В таблице приведены физические константы полученных нами α, ω-дициклопентилалканов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Циклопентен был получен частичной гидрогенизацией циклопентадиена [6] Бромциклопентан был получен присоединением бромистого водорода к циклопентену.

Синтез дициклопентилметана. Из 298 *г* (2 *мол*) бромциклопентана и 49 *г* (2,01 *г-атома*) магния в 800 *мл* абсолютного эфира был получен реактив Гриньяра, при действии на который газообразного формальдегида было получено 103 *г* (51,5%) циклопентилкарбинола со следующими константами: т. кип. 106—108° (82 *мм*) или 59—60° (20 *мм*); n_D^{20} 1,4575; d_4^{20} 0,9322. Лит. данные [7]: т. кип. 162—162,5°; n_D^{20} 1,4579; d_4^{20} 0,9313.

Из 86 *г* (0,86 *мол*) циклопентилкарбинола и 86 *г* (0,32 *мол*) трехбромистого фосфора было получено [7] 46 *г* (33%) циклопентилметилбромида. Была собрана фракция с т. кип. 58—62° (20 *мм*); n_D^{20} 1,4859; d_4^{20} 1,2920. Литературные данные [7]: т. кип. 56—57° (17 *мм*).

Δ^2-Циклопентенилциклопентилметан. К реактиву Гриньяра, полученному из 46 *г* (0,28 *мол*) циклопентилметилбромида и 7,5 *г* (0,31 *г-атома*) магния в 250 *мл* абсолютного эфира было добавлено при охлаждении до 0—5° 26 *г* (0,25 *мол*) Δ^2-циклопентенилхлорида в 50 *мл* абсолютного эфира. Реакционная смесь размешивалась в течение 1 часа при комнатной температуре и 1 час при температуре кипения эфирного раствора. После обычной обработки реакционной смеси водой и разбавленной серной кислотой, эфирный раствор был высушен, эфир отогнан и продукт реакции был перегнан на колонке эффективностью 45 теоретических тарелок с медной насадкой. При этом было выделено 5 *г* ди-Δ^2-циклопентенила и 16 *г* (42%, считая на Δ^2-циклопентенилхлорид) Δ^2-циклопен-

тенилциклопентилметана со следующими константами: т. кип. 80,5—80,7° (11 *мм*); n_D^{20} 1,4778; d_4^{20} 0,8813; найдено *MR* 48,16; вычислено для $C_{11}H_{18}F$ *MR* 48,13. Δ^2-Циклопентенилциклопентилметан (16 *г*) был прогидрирован на холоду в растворе 50 *мл* ацетона над 5 *г* скелетного никеля в автоклаве при давлении 75—80 *атм*. Отмытый от ацетона и высушенный дициклопентилметан был подвергнут хроматографической очистке над 20 *г* силикагеля, после чего 14 *г* полученного углеводорода были разогнаны на колонке с медной насадкой эффективностью 45 теоретических тарелок; с целью дополнительной очистки углеводород был еще раз пропущен над 15 *г* силикагеля.

Дициклопентилметан имел следующие свойства: т. кип. 83,3—83,4° (10 *мм*); n_D^{20} 1,46777; d_4^{20} 0,8675; найдено *MR* 48,60; вычислено для $C_{11}H_{20}$ *MR* 48,60. Литературные данные [4]: т. кип. 208—210°; n_D^{20} 1,46974; d_4^{20} 0,8710. Несколько завышенные константы, приведенные Неницеску и Чоранеску, вероятно, могут быть объяснены примесью изомера с шестичленным циклом.

Найдено %: C 86,94; 87,08; H 13,20; 13,10
$C_{11}H_{20}$. Вычислено %: C 86,84; H 13,16

Синтез 1,3-дициклопентилпропана. Аллилциклопентан (56 *г*, выход 51% от теорет.) был получен из 24,3 *г* (1 *г-атома*) магния, 149 *г* (1 *мол*) бромциклопентана и 76,5 *г* (1 *мол*) хлористого аллила. Свойства аллилциклопентана следующие: т. кип. 125,8—126,1° (751 *мм*); n_D^{20} 1,4409; d_4^{20} 0,7931. Литературные данные [8]: т. кип. 125,8—126,5° (737 *мм*); n_D^{20} 1,4408; d_4^{20} 0,7939.

1-Бром-3-циклопентилпропан. Через раствор 5 *г* (0,03 *мол*) перекиси бензоила в 56 *г* (0,51 *мол*) аллилциклопентана, приготовленный в трехгорлой колбе с газоподводящей трубкой, обратным холодильником и термометром, в течение 4 час. пропускали быстрый ток бромистого водорода, поддерживая путем охлаждения колбы температуру реакционной смеси при 20—30°. Реакционная смесь была промыта содой и водой и высушена хлористым кальцием, после чего была перегнана в вакууме. Было получено обратно 12 *г* аллилциклопентана и было выделено 66 *г* (86% на прореагировавший аллилциклопентан) смеси бромидов, кипящей при 109—116° (37 *мм*). Для разделения бромидов эта смесь была разогнана в вакууме на колонке со стеклянной насадкой эффективностью 15 теоретических тарелок, причем было выделено 16 *г* (20,9% от теорет.) 2-бром-1-циклопентилпропана и 46 *г* (60,3% от теорет.) 1-бром-3-циклопентилпропана. 2-бром-1-циклопентилпропан имел: т. кип. 99,5° (30 *мм*); n_D^{20} 1,4818; d_4^{20} 1,2126; найдено *MR* 44,88; вычислено для $C_8H_{15}Br$ *MR* 44,71; 1-бром-3-циклопентилпропан — т. кип. 108,5° (30 *мм*), n_D^{20} 1,4842; d_4^{20} 1,2227; найдено *MR* 44,70; вычислено для $C_8H_{15}Br$ *MR* 44,71.

Если присоединять бромистый водород к аллилциклопентану в отсутствие перекиси бензоила при —25÷—30°, то с выходом 61% образуется 2-бром-1-циклопентилпропан с указанными выше константами [5].

1-(Δ^2 Циклопентенил)-3-циклопентилпропан. Из 42 *г* (0,22 *мол*) 1-бром-3-циклопентилпропана и 5,3 *г* (0,22 *г-атома*) магния в 200 *мл* абсолютного эфира был получен реактив Гриньяра, к которому при охлаждении до 0÷—5° был добавлен 21 *г* (0,21 *мол*) Δ^2-циклопентенилхлорида в 100 *мл* абсолютного эфира. Комплекс перемешивали 30 мин. при комнатной температуре и 30 мин. при температуре кипения эфирного раствора. На следующий день реакционная масса была разложена водой и разбавленной соляной кислотой. После отгонки эфира из продукта реакции в результате разгонки были выделены две фракции: фракция I (6 *г*) с т. кип. 30—45° (24 *мм*) и фракция II (29 *г*) с т. кип. 130—145° (24 *мм*). Из фракции I при разгонке на колонке эффективностью 45 теоретических таре-

лок было получено 2,3 *г* (10%) аллилциклопентана с т. кип. 126,2° (763 *мм*); n_D^{20} 1,4409; d_4^{20} 0,7928. Литературные данные см. выше. Из фракции II при разгонке в вакууме на той же колонке было выделено 21 *г* (53%) 1-(Δ^2-циклопентенил)-3-циклопентилпропана со следующими константами: т. кип. 113,1° (9 *мм*); n_D^{20} 1,4754 d_4^{20} 0,8774; найдено *MR* 57,20; вычислено для $C_{13}H_{22}$ F *MR* 57,36.

1-(Δ^2-циклопентенил)-3-циклопентилпропан (21 *г*) был прогидрирован в растворе 25 *мл* ацетона с 5 *г* скелетного никеля в автоклаве на холоду при давлении 74—80 *атм*. После отмывки от ацетона углеводород был подвергнут хроматографической очистке над 20 *г* силикагеля. Было получено 19,5 *г* 1,3-дициклопентилпропана, который был перегнан на колонке в 45 теоретических тарелок и повторно пропущен над 15 *г* силикагеля. 1,3-Дициклопентилпропан имел следующие свойства: т. кип. 115,4° (10 *мм*); n_D^{20} 1,46658; d_4^{20} 0,8611; найдено *MR* 57,96; вычислено для $C_{13}H_{24}$, *MR* 57,83.

Найдено %: C 86,67; 86,59; H 13,43; 13,37
$C_{13}H_{24}$. Вычислено %: C 86,67; H 13,33

ВЫВОДЫ

1. Описан новый метод синтеза дициклопентилметана, исходя из циклопентадиена.

2. Получены следующие не описанные в литературе углеводороды с двумя пятичленными циклами: 1,3-дициклопентилпропан, Δ^2-циклопентенилциклопентилметан и 1-(Δ^2-циклопентенил)-3-циклопентилпропан.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
3. IV. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Турова-Поляк, И. Е. Соснина, Е. Г. Трещова, Ж. общ. химии 23, 1111 (1953).
2. А. Ф. Платэ и В. И. Станко, Докл. АН СССР 113, 616 (1957).
3. А. Ф. Платэ и В. И. Станко, Докл. АН СССР 114, 339 (1957).
4. C. D. Nenitzescu, E. Cioranescu, Ber., 69, 1820 (1936).
5. В. И. Станко и А. Ф. Платэ, Изв. АН СССР Отд. хим. н. 1959, № 1.
6. А. Ф. Платэ и В. И. Станко, Изв. АН СССР Отд. хим. н. 1956, 1149.
7. C. R. Noller, R. Adams, J. Amer. Chem. Soc. 48, 1080 (1926).
8. А. Ф. Платэ и Е. М. Мильвицкая, Уч. зап. МГУ 132, 240 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 12

Н. И. ШУЙКИН, Е. Д. ТУЛУПОВА и З. П. ПОЛЯКОВА

КОНТАКТНО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАКСИЛОЛА В ПРИСУТСТВИИ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

Изучению условий контактной изомеризации метаксилола уделяется в настоящее время большое внимание как зарубежными, так и русскими учеными. Постановка этой задачи обусловлена необходимостью повысить ресурсы параксилола — исходного углеводорода для производства искусственного волокна.

В 1954—1956 гг. в литературе появились работы по исследованию реакции изомеризации метаксилола в контакте с синтетическим алюмосиликатным катализатором [1—3]. Бедекер и Эрнер [1] исследовали реакцию парофазной изомеризации технической смеси ксилолов при 515° и атмосферном давлении и получили катализаты, обогащенные на 11,6% параксилолом. Кроме того, в работе этих авторов показано, что увеличение объемной скорости в два раза (с 0,6 до 1,2 $час^{-1}$) не оказывает существенного влияния на выход параксилола, а уменьшение давления способствует снижению протекания побочных реакций. Сулимов с соавторами [2] подвергали изомеризации техническую смесь ароматических углеводородов состава C_8, содержащую от 4 до 6% параксилола, а также чистый метаксилол, и установили, что при 500° и атмосферном давлении содержание параксилола в катализате близко к равновесной концентрации. Мамедалиев, Топчиев и др. [3] проводили изомеризацию метаксилола в условиях пониженного давления (50 *мм* рт. ст.) при 450° и получили изомеризат, содержащий 21,8% параизомера. Питтс и Коннор [4] установили, что в присутствии платинированного алюмосиликата при 482° и давлении водорода 12,5 *атм* метаксилол также претерпевает изомеризацию с образованием параксилола в количестве, составлявшем 82,3% от равновесного состава. В литературе имеется также ряд патентов [5] и обзорная статья [6], посвященные проблеме получения параксилола.

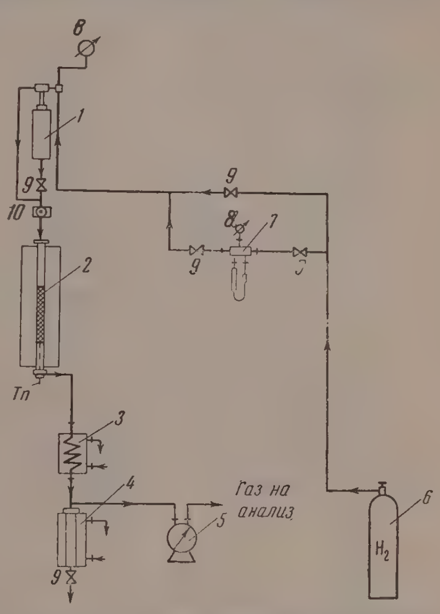
Целью настоящего исследования являлось изучение условий изомеризации метаксилола в контакте с гумбрином (Грузинск. ССР) и синтетическим алюмосиликатным катализатором, полученным с Уфимского нефтеперерабатывающего завода, а также с окисью алюминия при различных температурах и давлениях. Кроме того, были исследованы те же контакты с содержанием небольших количеств отложенной на них мелкодисперсной платины (от 0,5 до 1%). На основании литературных данных и экспериментального материала, представленного в настоящей статье, можно заключить, что для изомеризации метаксилола в параизомер наиболее подходящими и доступными контактами являются алюмосиликаты (природный и синтетический). Из исследованных нами катализаторов наиболее эффективным оказался активированный гумбрин, в присутствии которого при 450°, атмосферном давлении и объемной скорости 0,5 $час^{-1}$ превращения метаксилола проходят по следующей схеме:

CH_3 / CH_3 (метаксилол) → CH_3 / CH_3 (параксилол) 19,6%; → CH_3 / CH_3 (ортоксилол) 17,5%; → CH_3 (толуол) 3%

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты по изомеризации проводились с чистым метаксилолом, полученным с Харьковского коксохимического завода со следующими свойствами: т. кип. 137° (740 *мм*); n_D^{20}1,4973; d_4^{20}0,8642.

Окись алюминия была приготовлена осаждением 12%-ным раствором гидроокиси аммония молярного раствора нитрата алюминия при комнатной температуре. Осадок гидроокиси алюминия промывался дистиллированной водой до полного удаления NO_3'. Гумбрин предварительно был обработан кипячением с 20%-ной соляной кислотой в течение 4 час., после чего он промывался дистиллированной водой до отрицательной реакции на ион хлора *. После такой обработки осадки высушивались при 110°, а затем формовались в виде цилиндриков высотою и диаметром 4 *мм*. Гумбрин и синтетический алюмосиликатный катализатор предварительно прокаливались при 500° в муфельной печи. Катализаторы, содержащие платину, готовились пропитыванием носителя разбавленным раствором платинохлористоводородной кислоты при комнатной температуре. После пропитывания они высушивались при 110° и затем восстанавливались электролитическим водородом при 300°.



Фиг. 1. Проточная установка для проведения опытов под давлением (тип II): *1* — капельница; *2* — реактор; *3* — конденсатор; *4* — приемник; *5* — газовые часы; *6* — баллон с H_2; *7* — реометр; *8* — манометр; *9* — вентиль; *Тп* — термопара; *10* — смотровое стекло

Опыты при атмосферном и пониженном давлениях проводились в обычной лабораторной аппаратуре проточного типа, а под давлением водорода — в проточной установке упрощенного типа, изображенной на фиг. 1.

Реактор *2* представляет собой стальную цельнотянутую трубку с внутренним диаметром 22 *мм*, заключенную в блок из алюминиевой бронзы, обогреваемый при помощи электропечи. Температура измерялась термопарой, помещенной в карман реактора, и поддерживалась на необходимом уровне электронным регулятором с точностью регулирования ±3°. Метаксилол загружался в стальной цилиндр (капельница *1*). Скорость подачи исходного ксилола регулировалась вентилем. Водород в требуемом количестве подавался в реактор через специальный реометр *7*, отградуированный для замера водорода при давлении, применяемом в опыте. Продукты катализа поступали в змеевиковый конденсатор *3* и далее — в сепаратор-приемник *4*, где происходило отделение жидких продуктов реакции от газообразных. Последние направлялись через газовые часы *5* в газометр для анализа или в атмосферу. Во всех случаях в реакторе находилось 100 *мл* катализатора. Объемная скорость подачи метаксилола принята равной 0,5 час$^{-1}$. Каждый опыт проводился с 50 *г* метаксилола.

* После обработки соляной кислотой гумбрин имел следующий состав: SiO_2—86,98%, Al_2O_3— 4,14%,—Fe_2O_3 0,56%, MgO—1,27%, CaO— 1,33%, TiO_2— 0,41%, H_2O— 1,66. Потери при прокаливании 5,54%.

Таблица 1

Характеристика изомеризатов, полученных при контактировании метаксилола с алюмосиликатными катализаторами

№ опыта	Катализатор	Температура в °С (p в *атм*)	Выход жидк. катализата в %	Фракционный и индивидуальный состав катализатов в %											Потери
				до 108°	108—112°	112—135°	135—140°: ортоксилол	135—140°: параксилол	135—140°: метаксилол	140—145° гл. образом о-ксилол	145—154°	154—160°	160—165°	165—170°	
1	Синтетический	500 (1)	94,0	1,0	11,4	2,6	8,0	15,0	33,5	12,5	1,6	0,8	7,2	5,0	1,4
2	Гумбрин	400 (1)	98,8	—	—	2,2	7,0	12,3	67,0	9,0	—	—	—	—	2,5
3	Та же порция	450 (1)	98,0	—	3,0	0,4	11,1	19,6	58,3	6,4	—	—	—	—	1,2
4	Гумбрин (свежий)	500 (1)	97,5	0,6	4,7	1,7	5,6	20,0	53,3	8,5	0,6	0,7	2,5	—	1,8
5	Та же порция	500 (1)	98,0	0,5	5,0	1,5	7,7	15,0	58,9	9,6	—	—	—	—	1,8
6	Та же порция после регенерации	500 (1)	97,5	0,2	3,8	2,0	10,9	17,8	50,0	6,5	1,6	2,7	3,7	—	0,8
7	Та же порция после регенерации	527 (1)	97,3	0,2	5,0	1,5	6,1	18,6	52,0	5,7	1,8	2,1	3,5	1,2	2,3
8	Та же порция после регенерации	550 (1)	94,2	0,3	9,1	1,1	11,7	17,3	46,1	2,6	1,5	1,2	6,0	1,1	2,0
9	Гумбрин (свежий)	400 (15)	98,5	0,5	1,3	1,0	9,6	12,0	64,5	9,5	—	—	—	—	1,6
10	Та же порция	450 (15)	98,0	0,3	2,0	0,8	8,2	13,0	60,0	8,2	1,4	1,4	2,3	—	2,4
11	Та же порция	500 (15)	97,5	0,5	4,5	1,3	9,0	13,2	60,1	2,8	1,4	1,3	2,3	1,5	2,2
12	Гумбрин (свежий)	450(50 *мм*)	99,5	—	—	0,3	7,1	15,6	64,6	9,8	—	—	—	—	2,6
13	0,5% Pt — гумбрин	500 (1)	97,3	—	5,9	0,9	9,4	12,9	56,7	5,5	1,7	1,2	4,0	—	1,8
14	0,5% Pt — гумбрин	500 (15)	97,5	0,3	8,6	1,8	11,0	15,0	42,4	6,9	0,5	1,2	2,9	7,0	2,4
15	1% Pt — синтет. алюмосиликат	400 (1)	98,0	0,7	4,7	2,1	7,0	14,3	50,0	10,0	2,0	1,6	3,0	2,5	2,1
16	1% Pt — синтет. алюмосиликат	450 (1)	97,5	0,8	9,0	0,9	8,3	16,4	49,2	2,1	0,9	1,4	4,0	4,8	2,4
17	1% Pt (синтет. алюмосиликат, свежая порция)	500 (1)	95,0	1,7	12,4	2,0	6,3	18,8	38,0	6,5	1,2	1,0	6,0	4,9	1,2

Жидкие продукты изомеризации подвергались фракционированной разгонке на колонке эффективностью в 35 теоретических тарелок. В полученных фракциях определялись коэффициент лучепреломления и удельный вес. Углеводородный состав ксилольных фракций устанавливался при помощи спектров комбинационного рассеяния * и методом нитрования [7] с последующим определением метаизомера в виде три-

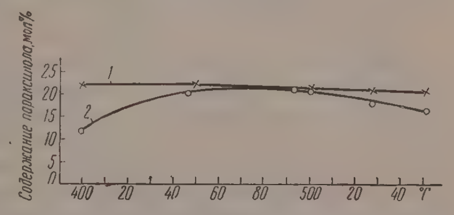
Таблица 2

Превращения метаксилола в контакте с Al_2O_3 и 1% $Pt—Al_2O_3$

№ опыта	Катализатор	Темп. опыта в °C	Давление (p в *атм*)	Выход жидк. катализата в %	Состав катализата* в %				
					толуол	ортоксилол	параксилол	метаксилол	триметилбензол
1	Al_2O_3	500	(1)	98,0	—	—	3,0	97,0	—
2	Al_2O_3	500	(15)	96,6	—	—	5,0	95,0	—
3	1% $Pt—Al_2O_3$	500	(1)	94,0	5,5	8,9	13,2	65,7	2,5
4	1% $Pt—Al_2O_3$	500	(15)	94,0	4,7	9,3	11,6	63,4	5,5

* В табл. 2 не учтены головная (до 108°) и промежуточная фракции, которые в различных опытах составляли от 1 до 5%.

нитропроизводного после кристаллизации его из ацетона. Параксилол определялся после кристаллизации из этилового спирта его 2,3- и 2,6-динитропроизводных. Количество ортоизомера определялось по разности. Выделявшийся газ анализировался в аппарате Орса-Лунге. Газ, полученный в опытах с гумбрином, проведенных при 500° и атмосферном давлении, состоял только из метана. В опытах, проведенных при 500° под давлением водорода, отходящий газ состоял из водорода (90,6%) и метана (9,4%). Характеристика полученных катализатов и их состав приводятся в табл. 1 и 2. Изменение содержания параксилола в изомеризатах, полученных при контактировании метаксилола с гумбрином, в зависимости от температуры показано на фиг. 2.



Фиг. 2. Изменение содержания параксилола в катализатах в зависимости от температуры (катализатор — гумбрин): *1* — расчетные данные; *2* — экспериментальные данные

Результаты, приведенные в табл. 1, показывают, что среди исследованных контактов наиболее активным для проведения изомеризации метаксилола оказался гумбрин. Оптимальными условиями реакции являются: температура 450°, давление — атмосферное, объемная скорость подачи исходного метаксилола 0,5 час$^{-1}$. В катализате, полученном в этих условиях (опыт 3, табл. 1), было найдено по спектру комбинационного рассеяния 19,6% параксилола. В качестве побочного продукта было выделено 3,0% толуола. Катализат выкипал в пределах 108—145° Выход его составлял 98,0%. При 500° и прочих одинаковых условиях выход параизомера достигает 97,1% от равновесной концентрации. Однако при этой температуре повышается выход побочных продуктов реакции: из катализата

* Исследование спектров комбинационного рассеяния производилось Ю. П. Егоровым и И. П. Яковлевым, за что авторы выражают им благодарность.

было выделено 4,7% толуола и 2,5% мезитилена (см. опыт 4 табл. 1). Баланс процесса при 500° следующий:

жидкого катализата получено	97,5%
кокса »	1,2%
газа »	0,3%
потери составляли	1,0%

Кривая *2*, представленная на фиг. 2, показывает, что при температурах 450—500° содержание параксилола в изомеризате достигает почти равновесной концентрации [8]. Дальнейшее повышение температуры ведет к снижению выхода параизомера за счет образования побочных продуктов реакции.

Серьезного внимания заслуживают результаты, полученные при проведении реакции в условиях пониженного давления (50 *мм* рт. ст.) при 450° (опыт 12 табл. 1). В этом случае было получено почти 100% жидкого катализата, в котором найдено 15,6% параксилола.

Гумбриновый контакт можно подвергать регенерации воздухом при 500°, после чего его изомеризующая способность почти полностью восстанавливается (опыты 6—8 табл. 1). Применение давления водорода способствовало образованию толуола и ароматических углеводородов состава C_9 (опыты 9—11 и 14 табл. 1). Синтетический алюмосиликат оказался более агрессивным контактом по сравнению с гумбрином. В аналогичных условиях реакции он в большей степени способствовал образованию побочных продуктов (опыты 1, 15—17 табл. 1), а также усиливал газообразование.

Результаты опытов 13—17 (табл. 1) показали, что введение платины в алюмосиликатные контакты не способствует более гладкому течению реакции изомеризации, вследствие чего в использовании их для поставленной цели нет необходимости. Характеристика катализатов, полученных при исследовании превращений метаксилола в контакте с Al_2O_3 и 1% Pt—Al_2O_3, приведена в табл. 2.

Результаты опытов, приведенных в табл. 2, показывают, что в контакте с Al_2O_3 метаксилол претерпевает лишь незначительную изомеризацию с образованием от 3 до 5% параксилола. Введение в Al_2O_3 платины в количестве 1% существенно повышает степень превращения метаксилола. В этом случае наряду с изомерными ксилолами в катализатах обнаружено от 4,7 до 5,5% толуола, до 9,3% ортоксилола и от 2,5 до 5,5% триметилбензолов. Однако в указанных условиях выход параксилола не превышает 66,0% от равновесной концентрации. Из данных табл. 2 можно видеть, что платинированный глинозем является менее подходящим контактом реакции изомеризации метаксилола, чем гумбрин.

ВЫВОДЫ

1. Изучены условия изомеризации метаксилола в контакте с гумбрином и синтетическим алюмосиликатным катализатором при различных температурах и давлениях.

2. В присутствии гумбрина реакция изомеризации метаксилола наиболее гладко протекает при 450°, атмосферном давлении и объемной скорости 0,5 $час^{-1}$. Выход параксилола в этих условиях достигает 91,2% от равновесного состава.

3. Уменьшенное давление (50 *мм* рт. ст.) способствует полному устранению нежелательных реакций метилирования и деметилирования и позволяет получить до 100% жидкого катализата с содержанием 15,6% параксилола. Применение давления водорода (15 *атм*) осложняет реакцию изомеризации побочными процессами.

4. Синтетический алюмосиликат является менее эффективным контактом по сравнению с гумбрином, вследствие того, что он в большей

степени способствует протеканию побочных реакций и усиливает газообразование.

5. В присутствии Pt—Al_2O_3 метаксилол при 500° также претерпевает изомерные превращения в орто- и параизомеры, однако при этом имеет место образование толуола (до 5,5%) и триметилбензолов (до 2,5%).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
1.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. E. R. Boedeker, W. E. Erner, J. Amer. Chem. Soc. 76, 3591 (1954).
2. А. Д. Сулимов, В. И. Каржев, Т. В. Жоховская, В. М. Олевский, Е. Г. Вендельштейн, Е. И. Сильченко, Н. В. Шаволина и А. А. Войтехов, Химия и технология топлива, № 1, 33 (1956).
3. Ю. Г. Мамедалиев, А. В. Топчиев и Г. М. Мамедалиев, Докл. АН СССР 106, 1027 (1956).
4. P. M. Pitts, J. E. Connor, L. W. Leum, Industr. and Engng. Chem. 47, 770 (1955).
5. Амер. пат. 2632779 24 III 1953; Chem. Abstrs. 48, 2096 (1954); амер. пат. 2656397, 20 X, 1953; РЖХим № 23, 258 (1954); амер. пат. 2695323, 23 XI, 1954; РЖХим № 23, 396 (1955); Англ. пат. 695947, 19 VIII, 1953; Chem. Abstrs. 48, 8821 (1954); Франц. пат. 1082941, 22 VI, 1953; Chem. Zbl. № 42, 11598 (1956).
6. H. W. Haines, J. M. Powers, R. B. Bennet, Industr. and Engng. Chem. 47, 1096 (1955).
7. J. Mlodecka, Przem. Chem. 11, 315 (1955); РЖХим № 7, 264 (1956).
8. W. J. Taylor, D. D. Wagman, M. G. Williams, K. S. Pitzer, F. D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Standards 37, 95 (1946).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 12

В. В. КОРШАК, С. В. РОГОЖИН и Т. А. МАКАРОВА

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ БИВАЛЕНТНЫХ ИНИЦИАТОРОВ

То обстоятельство, что природа инициатора оказывает огромное влияние на процесс полимеризации, определяя в известной степени как условия проведения реакции, так и свойства образующегося полимера, нашло всеобщее признание. Этим объясняется большое количество исследований, проводимых в этом направлении [1]. Однако все эти многочисленные работы посвящены исследованию полимеризации в присутствии инициаторов, дающих при своем распаде одновалентные радикалы. Примерами таких инициаторов являются такие широко известные вещества, как перекись бензоила, азо-бис-изобутиронитрил, гидроперекись кумола и другие, которые при нагревании распадаются с образованием одновалентных радикалов, по реакции:

$$C_6H_5COOOOCC_6H_5 \rightarrow 2\,C_6H_5COO-$$

$$(CH_3)_2C(CN)-N=N-(CN)C(CH_3)_2 \rightarrow 2\,(CH_3)_2C(CN)- + N_2.$$

Применение инициаторов, дающих при своем распаде бивалентные и поливалентные радикалы, находится еще в зачаточном состоянии и в литературе имеются лишь отдельные сообщения по этому вопросу. Так, можно указать на работы Шоу, Леонарда и Тобольского [2], Сметса и Вудворда [3], применявших перекись фталоила, Валчера [4], использовавшего перекись полиметилметакрилата, и Брейтенбаха и Кастля [5], применявших эфиры пиразолинтрикарбоновой кислоты и др.

С целью изучения особенности полимеризации в присутствии бивалентных инициаторов мы исследовали реакцию полимеризации стирола в присутствии перекиси фталоила и перекиси терефталоила. Указанные перекиси были получены из соответствующих хлорангидридов кислот и перекиси натрия [6] и представляли белые порошки, нерастворимые в обычных органических растворителях, легко взрывающиеся при нагревании или ударе. Принято считать, что эти перекиси имеют полимерное строение [2]. В случае перекиси терефталоила строение ее, вероятно, можно представить следующим образом:

$$[-O-CO-C_6H_4-CO-O-]_x.$$

Поэтому и строение радикалов, образующихся из этих перекисей, очевидно, может быть представлено как в мономерной (I), так и полимерной (II) формах:

$$-OOCC_6H_4COO- \quad \text{(I)}$$

$$-OOCC_6H_4COO[OOCC_6H_4COO]_nOOCC_6H_4COO- \quad \text{(II)}$$

Полученные результаты при полимеризации стирола с указанными инициаторами (табл. 1 и 2) показывают, что перекиси терефталевой и фталевой кислот инициируют реакцию полимеризации стирола, однако, в связи с тем что они практически не растворяются в стироле, скорость реакции значительно меньше, чем в случае инициирования полимеризации перекисью бензоила. Рассмотрение полученных результатов показы-

Таблица 1

№ по пор.	Время в часах	Инициатор*								
		перекись бензоила			перекись терефталоила			перекись фталоила		
		выход полимера в %	$\eta_{уд}$ **	молекулярный вес	выход полимера в %	$\eta_{уд}$	молекулярный вес	выход полимера в %	$\eta_{уд}$	молекулярный вес
1	1	20	0,15	17000	0,66	0,71	82000	2,44	0,86	99500
2	3	51	0,15	17000	1,39	1,05	121000	4,27	0,96	111000
3	6	97	0,16	18500	3,12	1,36	157000	6,64	1,16	134000
4	12	100	0,19	22000	9,49	1,32	153500	11,59	1,23	142000
5	24	100	0,17	19600	14,25	1,91	222000	16,11	1,39	161000

* Количество инициатора во всех опытах было равно 0,25 мол. %; температура полимеризации 80°.

** Вязкость определялась для 0,5%-ных растворов в бензоле.

Таблица 2

№ по пор.	Время в часах	Инициатор*								
		перекись бензоила			перекись терефталоила			перекись фталоила		
		выход полимера в %	$\eta_{уд}$	молекулярный вес	выход полимера в %	$\eta_{уд}$	молекулярный вес	выход полимера в %	$\eta_{уд}$	молекулярный вес
1	6	100	0,20	23100	11,60	0,81	93600	5,03	0,83	95900
2	12	100	0,17	19600	28,00	1,04	124700	18,20	1,01	116700
3	24	100	0,20	23100	61,00	1,55	179000	45,20	1,24	143200

* Температура полимеризации 100°.

вает, что полимеризация в присутствии перекиси терефталоила и перекиси фталоила отличается от полимеризации, протекающей в присутствии перекиси бензоила, тем, что имеет место постоянный и непрерывный рост молекулярного веса полимера в течение всего времени полимеризации и благодаря этому получаются полимеры значительно более высокого молекулярного веса.

Эту особенность процесса полимеризации в присутствии бивалентных инициаторов, вероятно, можно объяснить следующим образом. Основной причиной обрыва цепи в процессе радикальной полимеризации является рекомбинация, т. е. соединение двух растущих макромолекул своими активными концами. В случае полимеризации, инициированной перекисью бензоила, рекомбинация приводит к обрыву цепи, т. е. к образованию макромолекулы, не способной к дальнейшему росту:

$$C_6H_5COO-[-CH(C_6H_5)CH_2-]_x- \;+\; -[CH_2(C_6H_5)CH-]_x-OOCC_6H_5 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_5COO-[CH(C_6H_5)CH_2-]_{2x}OOCC_6H_5$$

Подобная же реакция в случае бивалентного инициатора не приводит к обрыву цепи, так как продукт рекомбинации, так же как и исходные макромолекулы, остается активной молекулой, имеющей на обоих концах цепи свободные валентности и поэтому продолжающей и дальше свой рост в обе стороны. Благодаря этому реакция рекомбинации не мешает процессу роста цепи и последний имеет место во все время реакции полимеризации, приводя к образованию весьма высокомолекулярных полимеров. Образование одновалентных радикалов за счет концевых групп полимерных перекисей, вероятно, из-за их относительно небольшого количества не оказывает сильного влияния на общую картину полимеризации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Перекись терефталевой кислоты была приготовлена обработкой бензольного или эфирного раствора хлорангидрида кислоты водным раствором перекиси натрия. Хлорангидрид терефталевой кислоты получали по методу, описанному для хлорангидрида фталевой кислоты [7]. Для получения перекиси к 10%-ному водному раствору уксуснокислого натрия, охлажденному до 0°, добавляли рассчитанное эквимолекулярное количество перекиси натрия (5%-ный избыток). При энергичном перемешивании к охлажденной смеси приливали охлажденный раствор хлорангидрида *. Перемешивание продолжали 15—20 мин. Выпавший белый аморфный осадок отфильтровывали, тщательно промывали водой, спиртом и наконец эфиром. Высушенная при комнатной температуре перекись не растворяется в обычных растворителях; взрывается при ударе и нагревании до 130—135°.

Таблица 3

Температура разложения в °С	Время разложения в часах	Количество разложившейся перекиси в %
80	1	0,6
	2	3,9
	3	5,16
100	2	12,28
	3	24,8
	4	33,83
120	1	35,38
	2	43,87
	3	60,63
	4	73,96

В связи с очень плохой растворимостью полученной перекиси метод определения активного кислорода, применяющийся для определения активного кислорода в растворимых перекисях (перекись диацетила, бензоила и др.), оказался непригодным. Наиболее воспроизводимые результаты получены по следующей методике: к навеске перекиси 0,2—0,3 *г* добавляют 30—40 *мл* дистиллированной воды, 3 *мл* 0,1 *N* раствора щелочи и заведомо избыточное количество раствора йодистого калия. При периодическом встряхивании смесь выдерживали в течение 3—4 час. при комнатной температуре. За это время навеска перекиси практически переходит в раствор. В смесь прибавляли 10 *мл* 10%-ной уксусной кислоты и выделившийся йод через 10 мин. оттитровывали 0,1 *N* раствором гипосульфита. Перекись, полученная по описанному методу, содержит 80—90% (от теорет.) активного кислорода; галоид отсутствует.

При нагревании при 80° и выше перекись теряет активный кислород. Для определения степени разложения был взят образец перекиси с 59,85% содержанием перекиси. Нагревание проводили в ампулах. Результаты приведены в табл. 3.

Полимеризация стирола проводилась в запаянных ампулах в атмосфере азота. Стирол предварительно промывали разбавленной щелочью, водой, су-

* При получении перекиси терефталевой кислоты с использованием эфирного раствора хлорангидрида, необходимо соблюдать большую осторожность. Полученная свежая перекись взрывается от легкого прикосновения.

шили над хлористым кальцием и перегоняли в вакууме в атмосфере азота; т. кип. 32—34° (10 *мм*); n^{20}_D 1,5445. Количество инициатора при полимеризации оставляло 0,41 *г* на 1 *мол* стирола (0,25 мол. %). После проведения реакции полимеризации содержимое ампулы быстро охлаждали, растворяли в бензоле, и полимер высаживали метанолом (полноту высаживания определяли по прекращению появления помутнения при добавлении добавочных количеств метанола). Выпавший полимер отфильтровывали и сушили при температуре 10С° до постоянного веса.

ВЫВОДЫ

1. Получены данные о влиянии природы инициаторов на течение реакции полимеризации стирола.
2. Полимеризация стирола в присутствии бивалентных инициаторов протекает более медленно и сопровождается непрерывным ростом молекулярного веса во все время процесса полимеризации. При этом образующиеся полимеры обладают более высоким молекулярным весом, чем при полимеризации с моновалентными радикалами.
3. Предложено объяснение найденным фактам.
4. Синтезирована полимерная перекись терефталоила.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
2.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Методы высокомолекулярной органической химии, Изд. АН СССР, 1953, стр. 127—140.
2. H. Shah, F. Leonard, A. Tobolsci, J. Polymer. Sci. 7, 537 (1951).
3. I. Smets, A. Woodward, J. Polymer Sci. 14, 126 (1954).
4. I. Waltcher, J. Polymer. Sci. 14, 411 (1954).
5. I. Breitenbach, A. Kastel, Monatsch. Chem. 84, 645 (1953).
6. H. Pechman, Z. Vanino, Ber. 27, 1511 (1894).
7. Синтезы органических препаратов, 2, 547

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 12

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

В. М. БЕЛИКОВ*

О ДИАЗОТИРОВАНИИ *p*-ОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И *p*-СУЛЬФОФЕНОЛА**

Родионов и Матвеев [1] показали, что при действии водного раствора азотистой кислоты на *o*-фенолсульфокислоту образуется соль 4-окси-3-сульфофенилдиазония:

OH, SO_3H → OH, SO_3H, $^{+}N{\equiv}N$

Эта реакция может представить большой интерес для промышленности полупродуктов и красителей, так как дает новый исходный материал для получения диазосоединений — фенолы. Однако область применения этой реакции, подробно исследованная Несмеяновым с сотрудниками [2] для неводных растворов фенолов, почти не исследована для наиболее технически применимых водных растворов. Кроме указанной статьи Родионова и Матвеева, в литературе имеется еще только одно сообщение Немодрука [3], который с успехом применил указанную реакцию для салициловой кислоты и 2,3-нафтолкарбоновой кислоты, получив 5-диазосалициловую кислоту и 1-диазо-2,3-нафтолкарбоновую кислоту, соответственно.

Мы исследовали отношение к водному раствору азотистой кислоты *p*-оксибензойной кислоты, *p*-сульфофенола, *p*-диазофенола и кислоты Невиль-Винтера. При подкислении суспензии *p*-оксибензойной кислоты в водном растворе $NaNO_2$ получается диазосоединение, выход которого составляет 80—90%. Для выяснения строения полученного диазосоединения мы ввели его в реакцию Зандмейера с Cu_2Cl_2. При этом были выделены *p*-хлор-*o*-нитрофенол и *m*-хлор-*p*-оксибензойная кислота. Получение этих соединений позволяет предположить следующую схему для реакции диазотирования *p*-оксибензойной кислоты:

OH, COOH $\xrightarrow[HCl]{NaNO_2}$ OH, NO_2, N_2Cl + OH, N_2Cl, COOH

Замену карбоксильной группы в *p*-оксибензойной кислоте на нитрозогруппу при действии азотистой кислоты наблюдал Костанецкий [4]. Образование *m*-нитро-*p*-оксифенилдиазония в нашем случае, следовательно, можно объяснить нитрованием *p*-оксибензойной кислоты в метаположение, заменой карбоксильной группы на нитрозогруппу и превращением нитрозогруппы в диазогруппу по механизму, предложенному Несмеяновым.

2-Окси-5-карбоксифенилдиазоний получается в результате нормально протекающей реакции Родионова — Матвеева. Ход реакции диазотирования зависит от характера и количества применяемой для подкисления кислоты. Так, при применении избытка соляной кислоты выход диазосоединения снижается до 40%, по-видимому, вследствие снижения растворимости *p*-оксибензойной кислоты в реакционной смеси. При применении уксусной кислоты образуется много смолообразных продуктов; после

* Настоящая работа выполнена под руководством и при участии акад. В. М. Родионова.

** Хотя изучаемая реакция и не является диазотированием в общепринятом смысле, мы решили оставить этот термин, как отражающий именно введение диазогруппы в органическую молекулу.

проведения реакции Зандмейера получается хлорнитрофенол с выходом 31% от теорет.; хлороксибензойной кислоты при этом не образуется совсем. Диазосоединение образуется также при действии азотистой кислоты на раствор *p*-сульфофенола, приготовленный разложением диазотированной сульфаниловой кислоты, однако строение полученного таким образом диазосоединения не исследовано. *p*-Диазофенол и кислота Невиль-Винтера в реакцию Родионова—Матвеева не вступают.

Рассмотрение реакции Родионова—Матвеева в соответствии с механизмом, предложенным Несмеяновым, учитывая суммарный процесс разложения HNO_2 в воде, показывает, что для завершения реакции требуется 4 *мол* HNO_2 на 1 *мол* фенола.

Количественное определение получаемых диазосоединений производилось сочетанием с сульфофенилметилпиразолоном и оттитровыванием избытка его раствором $NaNO_2$ или титрованием раствором β-нафтола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диазотирование *p*-оксибензойной кислоты. 2,76 *г* (0, 0,02 *мол*) *p*-оксибензойной кислоты размешивали со 100 *мл* воды при 15°, в полученную суспензию постепенно прибавляли 5,52 *г* (0,08 *мол*) $NaNO_2$; появляется запах окислов азота и среда становится кислой на лакмус. Затем реакционную смесь постепенно подкисляли 7 *мл* 36%-ной соляной кислоты. Через 1—2 часа размешивания осадок *p*-оксибензойной кислоты пропадает и раствор становится гомогенным. Выход диазосоединения составляет 80—90%.

Реакция Зандмейера. К полученному раствору диазосоединения прибавляли раствор полухлористой меди в 10%-ной соляной кислоте. Тотчас выделялся осадок комплексной соли. Смесь затем нагревали на водяной бане с обратным холодильником 3—4 часа, причем происходило выделение азота, раствор просветлялся и всплывало темное масло. Реакционную смесь затем обрабатывали двумя способами: 1) Экстрагировали эфиром, эфирный экстракт промывали 10%-ным раствором KOH, щелочную вытяжку подкисляли соляной кислотой и перегоняли с водяным паром. Отгонялись желтые кристаллы *p*-хлор-*o*-нитрофенола с т. пл. 85—86°. Литературные данные [5]: т. пл. 86—87°. 2) От реакционной смеси сразу отгоняли с водяным паром хлорнитрофенол. Оставался светло-зеленый раствор, на котором плавала коричневая смола. Смолу отделяли, а раствор доводили до щелочной реакции, упаривали в 3 раза на водяной бане, отфильтровывали окись меди, фильтрат подкисляли и охлаждали. Выпадали бесцветные кристаллы *m*-хлор-*p*-оксибензойной кислоты, которые после сублимации плавятся при 165—167°. Литературные данные [6]: т. пл. 165—166°.

Коричневая смола при охлаждении снегом может быть закристаллизована и перекристаллизована из спирта. Получаются два вещества, имеющие характер азосоединений. Одно из них красное с т. пл. 136—140° (с разложением), другое — коричневое с т. пл. 120—126° (с разложением). Оба соединения содержат хлор, не растворяются в соде, но растворяютсь в щелочи.

Получение раствора *p*-сульфофенола. 39 *г* (0,2 *мол*) технического сульфаниловокислого натрия растворяли в 400 *мл* воды, прибавляли 20 *мл* концентрированной H_2SO_4 и диазотировали при 20—25° 13,8 *г* (0,2 *мол*) 100%-ного $NaNO_2$. По окончании диазотирования прибавляли 60 *мл* концентрированной H_2SO_4 и нагревали смесь при 90° до полного разложения диазосоединения, что узнавали по прекращению выделения азота и по отсутствию красноватого окрашивания в пробе на фильтровальной бумажке с раствором резорцина.

Диазотирование *p*-сульфофенола. К полученному раствору сульфофенола при размешивании очень медленно прибавляли под уровень жидкости раствор 140 *г* $NaNO_2$ в 180 *мл* воды. Выход диазосоединения составляет 75—89%, при общем объеме раствора 950 *мл*.

ВЫВОДЫ

1. Реакция Родионова—Матвеева распространена на *p*-оксибензойную кислоту и *p*-сульфофенол, причем получены диазосоединения с выходами 75—90%.
2. Обработка диазораствора, полученного из *p*-оксибензойной кислоты по Зандмейеру привела к образованию *m*-хлор-*p*-оксибензойной кислоте и *p*-хлор-*o*-нитрофенола. Это указывает на то, что первичными продуктами реакции являются 2-окси-5-карбоксифенилдиазоний и *m*-нитро-*p*-оксифенилдиазоний.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
14.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

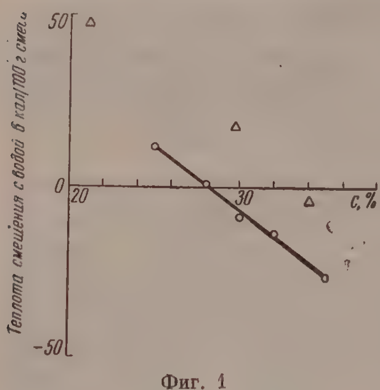
1. В. М. Родионов и В. К. Матвеев, Ber. 57, 1711 (1924).
2. Л. Г. Макарова и А. Н. Несмеянов, Ж. общ. химии 9, 771 (1939); А. Н. Несмеянов и С. Т. Иоффе, Ж. общ. химии 11, 392 (1941).
3. А. А. Немодрук, Диссертация. Москва, 1952 г.
4. S. Kostanecki, см. G. Heller, Ber. 45, 675 (1912).
5. A. Faust, E. Saame., Ann. Suppl. 7, 191 (1870).
6. K. Auwers, Ber. 30, 1474 (1897).

В. М. БЕЛИКОВ, С. Г. МАЙРАНОВСКИЙ, Э. Н. САФОНОВА и С. С. НОВИКОВ

ТЕПЛОТА ГИДРАТАЦИИ 2-НИТРОПИРРОЛА

При исследовании ультрафиолетовых спектров нитропирролов нами было обнаружено, что положение максимума поглощения в водных и в неводных растворах различно и зависит от количества воды в составе растворителя [1]. Величина сдвига максимума достигает 30 *mμ*. Этот эффект был приписан гидратации молекул растворенного вещества.

В настоящей работе гидратация 2-нитропиррола доказана непосредственно измерением величины ее теплового эффекта. Для этого мы использовали следующую методику. Чтобы исключить теплоты смачивания и разрушения кристаллической решетки, вещество было заранее растворено в ледяной уксусной кислоте. Специально было показано, что ультрафиолетовый спектр 2-нитропиррола в уксусной кислоте идентичен спектрам в бензоле и спирте, что, по нашему мнению, свидетельствует об отсутствии сольватации в этих растворителях. Затем, воспользовавшись известным из литературы [2] обстоятельством, что теплота разбавления уксусной кислоты водой падает по мере увеличения количества кислоты, проходит через ноль и далее становится отрицательной, мы разбавляли полученный раствор вещества в уксусной кислоте водой таким образом, чтобы теплота смешения самой уксусной кислоты с водой была бы равна нулю. Отсутствие теплоты смешения уксусной кислоты с водой было тщательно проверено специальными опытами. Таким образом, наблюдавшийся при разбавлении раствора 2-нитропиррола тепловой эффект, заключающийся в поглощении 1,7 *ккал/мол*, следует приписать исключительно гидратации молекул растворенного вещества. Чтобы убедиться в том, что полученная величина является именно теплотой гидратации и не включает другие тепловые эффекты, мы измерили теплоты растворения 2-нитропиррола в 28%-ной и в ледяной уксусной кислоте. Разность между этими теплотами, как и следовало ожидать, оказалась близкой к приведенному выше значению теплоты гидратации. Мы считаем, таким образом, что наблюдавшиеся изменения в спектре 2-нитропиррола объясняются химическим взаимодействием его с водой.



Фиг. 1

При определении теплот смешения уксусной кислоты с водой мы обнаружили несовпадение наших данных с данными Сандонини [2] (треугольники на фиг. 1). Как следует из наших измерений, теплота смешения уксусной кислоты с водой равна нулю при 28% уксусной кислоты по весу в конечной смеси. Это несовпадение, по-видимому, можно отнести за счет температуры, так как Сандонини работал при 16—18°, а мы при 21—22°.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Калориметр представлял собой сосуд Дьюара емкостью ~150 *мл*, снабженный мешалкой с синхронным мотором и стеклянной палочкой для раздавливания ампул. Температура отсчитывалась по термометру Бекмана через монокулярную лупу. В качестве ампул использовались тонкостенные парафиновые бутылочки объемом ~17 *мл* [3]. Сосуд Дьюара был обмотан тремя слоями асбестового шнура и покрыт крышкой из органического стекла. После каждого измерения определялась теплоемкость системы с исследуемым раствором по стабилизированному переменному или по постоянному току. Для этого ток 0,2—0,3 А пропускался в течение определенного времени по спиральке из нихрома диаметром 0,1 *мм*, намотанной на палочку для раздавливания ампул.

В опытах по разбавлению в сосуд Дьюара заливалось рассчитанное количество воды, в воду погружалась парафиновая ампула, наполненная подлежащей смешению жидкостью, и прибор оставлялся до полного выравнивания температуры (~30 мин.). После этого ампула раздавливалась на мелкие куски и через каждые 15 сек. измерялась температура с точностью до 0,001°. Величина Δt находилась графически из экстраполированных значений температуры.

При определении теплоты смешения уксусной кислоты с водой в ампулу во всех опытах помещалось 15,68 *г* ледяной уксусной кислоты (т. пл. 16,4°, содержание по титрованию 100%), а в калориметр — требуемое количество дистиллированной воды. Результаты опытов приведены в таблице и на фигуре (светлые точки).

Для контроля была измерена теплота нейтрализации (в ампуле 15 *мл* 0,1N HCl; в калориметре 15 *мл* 0,1 N NaOH и 20 *мл* воды). Найдено значение 13,2 *ккал/мол.*

При измерении теплоты гидратации 2-нитропиррола в ампулу брались навески вещества ~1 *г* и растворялись в 15,68 *г* уксусной кислоты. В сосуд Дьюара помещалось 40,3 *г* воды. Изменение температуры после смешения составляло —0,264 и —0,274°

Таблица

Концентрация CH_3COOH в конечном растворе в %	Количество воды в *г*	Удельная теплоемкость раствора *	Δt в °C	Тепловой эффект в пересчете на 100 *г* раствора в *кал*
35	29,1	0,842	—0,245	—26
32	33,3	0,857	—0,133	—13,3
30	36,6	0,867	—0,074	— 8,2
28	40,3	0,877	+0,010	+ 1,0
25	47,0	0,892	+0,108	+11,8

* Интерполировано по данным [4]. Теплоемкости системы вычислялись также по этим данным и постоянной прибора.

при навесках 1,0135 и 1,1076 *г* соответственно. Непосредственное определение теплоемкости этой системы по току дало величину 59,6 *кал/град*, откуда тепловой эффект гидратации составлял — 15,72 и —16,32 *кал*, что в пересчете на 1 *мол* дает значения —1,74 и —1,65 *ккал/мол* соответственно.

При определении теплоты гидратации другим путем теплоты растворения 2-нитропиррола в ледяной и в 28%-ной уксусной кислоте находились следующим образом. В сосуд Дьюара помещалось 55 *мл* ледяной уксусной кислоты, на ее поверхность помещалась парафиновая чашечка, содержащая 0,9009 *г* 2-нитропиррола. После опрокидывания чашечки температура понизилась на 0,634°, что при теплоемкости системы 38,7 отвечает теплоте растворения 3,0 *ккал/мол.* Растворение 2-нитропиррола в полученном растворе (навеска 0,5428 *г*, теплоемкость 39,3, Δt = 0,362°) сопровождается тем же тепловым эффектом. Это указывает на то, что не происходит заметного изменения структуры жидкой уксусной кислоты при растворении в ней 2-нитропиррола. Аналогично измерена теплота растворения в 28%-ной уксусной кислоте (навески 0,3471 и 0,8083 *г*, теплоемкость 59,6 и 60,8, Δt 0,236 и 0,526° соответственно), получены значения—4,6 и—4,4 *ккал/мол.* Разница между теплотами растворения в 28%-ной и в ледяной CH_3COOH — 1,5 *ккал/мол*, представляющая собой теплоту гидратации 2-нитропиррола, близка к значению, приведенному выше.

ВЫВОДЫ

1. Смещение максимума поглощения в ультрафиолетовом спектре 2-нитропиррола при переходе от растворов в ледяной уксусной кислоте к растворам в разбавленной уксусной кислоте связано с гидратацией молекул растворенного вещества, сопровождающейся тепловым эффектом в — 1,5 ÷ — 1,7 *ккал/мол.*
2. В ходе исследования измерены теплоты смешения уксусной кислоты с водой при 21—22° и конечных концентрациях 25—35%. Эта теплота равна нулю при содержании уксусной кислоты в конечной смеси 28%.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
16.V.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Новиков, В. М. Беликов, Ю. П. Егоров, Э. Н. Сафонова и Л. В. Семенов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. (в печати).
2. C. Sandonini, Atti della reale Accad. dei Lincei Roma [6], 4, 63 (1926).
3. В. М. Беликов и М. Н. Брежнев, Заводск. лаборатория 24, 650 (1958).
4. Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen, Dritter, Erganzungswerk III, 2283, Berlin, 1936.

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, А. Е. БОРИСОВ, И. С. САВЕЛЬЕВА и Е. И. ГОЛУБЕВА

ВИНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

В ряде предыдущих сообщений двое из нас, а также Фрейдлина и сотрудники описали синтез и исследование свойств серии металлоорганических соединений с металлом у олефинового углерода. Эти исследования касались в основном стереохимии замещений металла и квазикомплексных свойств некоторых из этих веществ и охватили β-хлорвинильные [1], пропенильные [2], изопропенильные [3], стирильные [4] и другие [5, 6], содержащие более сложные по строению ненасыщенные органические остатки металлоорганических веществ. Попутно был исследован широкий ряд свойств этих соединений, отличающий их от предельных металлоорганических веществ. Мы накопили и некоторый материал по металлоорганическим соединениям, содержащим в молекуле простейший радикал — винил, который до последнего времени не был известен в литературе. Поскольку недавно были опубликованы синтезы некоторых винильных металлоорганических веществ [7—10], мы сообщаем здесь о синтезированных нами винильных металлоорганических соединениях тяжелых металлов.

При действии бромистого винилмагния на бромную ртуть в растворе тетрагидрофурана получена бромистая винилртуть с т. пл. 169,5—171°, выход 64% от теорет. Литературные данные [9]: т. пл. 168—170°. Вещество легко симметризуется станнитом натрия с образованием жидкой дивинилртути, обладающей весьма неприятным запахом. Последняя легко отщепляет одну винильную группу при действии 3%-ной соляной кислоты без нагревания с образованием хлористой винилртути.

Серией обменных реакций из дивинилртути получен ряд других металлоорганических винильных соединений. Реакция дивинилртути в тетрагидрофуране с сулемой привела к хлористой винилртути с т. пл. 183°, а с ацетатом ртути в ледяной уксусной кислоте образует ацетат винилртути с т. пл. 90—91° (с разложением).

Найдено %: C 17,06; 17,09; H 2,31; 2,25
$C_4H_6O_2Hg$. Вычислено %: C 16,76; H 2,11

Дивинилртуть с металлическим литием в эфирной среде дает, после карбонизации продукта реакции, акриловую кислоту, охарактеризованную в виде α-, β-дибромпропионовой кислоты. Реакцией дивинилртути с треххлористым таллием получен хлористый дивинилталлий. Последнее вещество и бромистый дивинилталлий мы получили также действием на винилмагнийхлорид и винилмагнийбромид треххлористым и, соответственно, трехбромистым таллием в тетрагидрофураново-эфирной среде. Эти дивинилталлиевые соединения являются кристаллическими веществми, кристаллизующимися из пиридина и разлагающимися, не плавясь, при ~300°.

Реакция бромистого дивинилталлия с металлической ртутью в тетрагидрофуране при слабом нагревании протекает аналогично соответственной реакции бромида дифенилталлия, образуя дивинилртуть охарактеризованную в виде бромистой винилртути с т. пл. 168,5°. Нагреванием водного раствора эквивалентных количеств бромистого дивинилталлия и трехбромистого таллия получен двубромистый винилталлий, который после перекристаллизации из воды разлагается при 152—155°.

Найдено %: C 6,17; 6,05; H 0,66; 0,60
$C_2H_3TlBr_2$. Вычислено %: C 6,14; H 0,77

Аналогичным путем из продуктов реакции хлористого дивинилталлия и треххлористого таллия выделен двухлористый винилталлий, разлагающийся после перекристаллизации из воды при ~170°.

Найдено %: Cl 23,21; 23,27
$C_2H_3TlCl_2$. Вычислено %: Cl 23,46

Реакции обменного разложения хлористого и, соответственно, бромистого дивинилталлия с ртутью, хлористым оловом и галогенидами таллия привели к винильным производным этих металлов:

$$(CH_2{=}CH)_2TlX \begin{cases} \xrightarrow{Hg} (CH_2{=}CH)_2Hg + TlX \\ \xrightarrow{SnX_2} (CH_2{=}CH)_2SnX_2 + TlX \\ \xrightarrow[TlX_3]{} 2CH_2{=}CHTlX_2 \end{cases}$$
$$X = Cl,\ Br$$

Взаимодействием бромистого дивинилталлия с бромистым оловом в ацетоне при нагревании получено двубромистое дивинилолово с т. кип. 47° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5920; d 2,1924; Найдено *MR* 51,31; вычислено *MR* 51,47

Найдено %: C 14,62; 14,85; H 1,95; 1,85
$C_6H_4SnBr_2$. Вычислено %: C 14,44; H 1,81

Аналогично, из хлористого дивинилталлия и двухлористого олова получено двухлористое дивинилолово с т. кип. 53—55° (2 *мм*) n_D^{20} 1,5500; d_4^{20} 1,7621. По литературным данным: т. кип. 54—56° (3 *мм*) [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дивинилртуть. К раствору 10 *г* (0,0326 *мол*) бромистой винилртути в 120 *мл* ацетона прибавлен раствор станнита натрия, приготовленный из 4,02 *г* (0,017 *мол*) $SnCl_2 2H_2O$ в 36 *мл* воды и 8,27 *г* NaOH, растворенного в 36 *мл* воды. Спустя 30 мин. из реакционной массы отогнана фракция с т. кип. 58—87°, к которой затем прилит насыщенный водный раствор поваренной соли. Отделился маслообразный продукт. Собранный от трех опытов и высушенный, он перегнан при 90—91° (80 *мм*) и имеет n_D^{20} 1,5978; d_4^{20} 2,7713, найдено *MR* 31,34, вычислено *MR* 30,55 *. Выход 53% от теоретического количества.

Найдено %: C 18,90; 18,95; H 2,36; 2,41
C_4H_6Hg. Вычислено %: C 18,86; H 2,37

Хлористый дивинилталлий. Из 7,2 *г* (0,3 *мол*) магния и 60 *г* (1 *мол*) хлористого винила в 40 *мл* тетрагидрофурана получен хлористый винилмагний (обратный холодильник со смесью ацетона и твердой CO_2). 45 *г* (0,15 *мол*) $TlCl_3$ в эфирном растворе по каплям добавляли к реактиву Гриньяра при 5—10°. Продукт реакции разложен 3%-ным раствором HCl. Получено 24 *г* (57%) порошкообразного неплавкого вещества, кристаллизующегося из пиридина

Найдено %: C 16,19; 16,24; H 2,04; 1,99
C_4H_6TlCl. Вычислено %: C 16,38; H 2,05

Бромистый дивинилталлий. Из 16,5 *г* (0,037 *мол*) $TlBr_3$ и бромистого винилмагния, приготовленного из 1,75 *г* (0,07 *мол*) магния и 8 *г* (0,07 *мол*) бромистого винила в тетрагидрофуране, получено 6 *г* (45%) твердого вещества, перекристаллизованного из пиридина.

Найдено %: C 14,34; 14,33; H 2,08; 2,01
C_4H_6TlBr. Вычислено %: C 14,20; H 1,79

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы моно- и дивинильные соединения ртути и таллия и дивинильные соединения олова.
2. Исследованы превращения дивинилртути с литием, солями ртути и солями таллия, а также превращения дивинилталлия с ртутью, галогенидами олова и таллия.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
20.V.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов и А. Е. Борисов, Докл. АН СССР **61**, 67 (1948); А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и А. Кочетков. Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1948**, 127; Р. Х. Фрейдлина, А. Кочетков и А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1948**, 445.
2. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов и Н. В. Новикова, Докл. АН СССР **119**, 504 (1958).
3. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов и Н. В. Новикова, Докл. АН СССР **96**, 2, 289 (1954).
4. А. Е. Борисов и Н. В. Новикова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1957**, 1258.
5. А. Е. Борисов, В. Д. Вильчевская и А. Н. Несмеянов, Докл. АН СССР **90**, 3, 383 (1953).
6. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов и Н. А. Волькенау, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1954**, 992.
7. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и Е. Долгий, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1956**, 1146.
8. H. Normant, Compt. rend. **239**, № 22, 1510 (1954).
9. D. Seyferth, J. organ. Chem. **22**, 478 (1957).
10. S. Rosenberg, J. Gibbons, J. Amer. Chem. Soc. **79**, № 9, 2138 (1957).
11. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов и А. Н. Абрамова, Изв. АН СССР, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1947**, 289.

* Атомная рефракция ртути в цис-цис-ди-β-хлорвинилртути соответствует 10,808 [11].

Я. К. СЫРКИН и В. И. БЕЛОВА

МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ И СТРОЕНИЕ НИТРОЗИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ

В работе Звягинцева и Старостина [1] было показано, что нитрозильные комплексы рутения отличаются повышенной устойчивостью. Они не реагируют с тиомочевиной и меркаптобензотиазолом; осаждение рутения восстановителями идет медленно; окисление даже такими окислителями, как бихромат и перманганат, тоже протекает очень медленно. Представляет интерес вопрос о характере связи нитрозильной группы в этих комплексах.

Мы измерили магнитную восприимчивость четырех нитрозильных соединений. Все они оказались диамагнитными. Результаты измерений представлены в таблице.

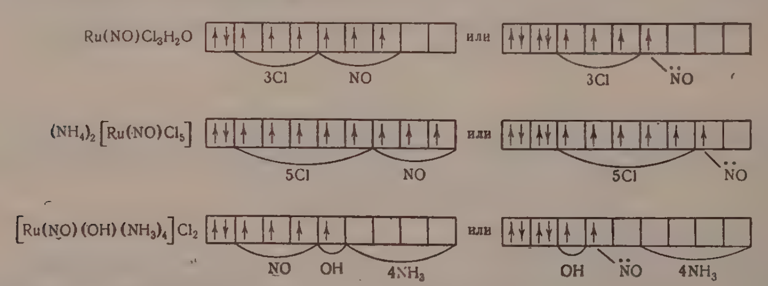
Таблица

Магнитная восприимчивость нитрозильных соединений рутения

Формула соединения	Магнитная восприимчивость $\cdot 10^6$	
	$\chi_г$	$\chi_{мол}$
$Ru(NO)Cl_3H_2O$	—0,207	—53
$(NH_4)_2[Ru(NO)Cl_5]$	—0,372	—128
$(NH_4)_2[Ru(NO)(OH)Cl_4]$	—0,388	—127
$[Ru(NO)(OH)(NH_3)_4]Cl_2$	—0,417	—120

Основное состояние рутения $4d^7\,5s\,(^5F)$. Оптический переход в состояние $4d^65s\,5p\,(^7D_0)$ требует затраты $\sim$72 *ккал*. В случае железа переход из основного состояния $3d^64s^2\,(^5D)$ в $3d^64s\,4p\,(^7D_0)$ требует $\sim$54 *ккал*. У осмия такой переход требует 55—60 *ккал*.

Нитрозильная группа может быть связана с центральным атомом одной связью типа Me—N = O. Если рутений находится в основном состоянии, то во всех исследованных комплексах после образования связей с аддендами и ординарной связью с NO остается пустая орбита, которая может дать связи с неподеленной парой электронов азота. Это отвечает состоянию $^-$Me= $^+$N= O. Если состояние центрального атома d^6sp, то возможно образование трех связей с азотом типа Me$\equiv^+$N$^-$O. Все эти состояния с одинаковым суммарным спином комбинируют между собой. Нам кажется вероятным, что в связях азота с кислородом и с атомом рутения участвуют электроны азота $2s^22p^3$. Схематически это можно представить так



Имеющиеся литературные данные по другим нитрозильным комплексам рутения, которые также диамагнитны [2], согласуются с нашими представлениями. Это относится к пентамминам $(Ru(NH_3)_5(NO)]Cl_3\cdot H_2O$ ($-\chi_{мол}\cdot 10^6 = 148$); $[Ru(NH_3)_5(NO)]Br_3\cdot H_2O$ ($-\chi_{мол}\cdot 10^6 = 169$), $[Ru(NH_3)_5(NO)]SO_4(S_2O_8)_{1/2}$ ($-\chi_{мол}\cdot 10^6 = 100$) и к $K_2[Ru(NO_2)_4(NO)(OH)]$.

Рентгеноструктурное исследование $Ru(NO)(OH)(NH_3)_4]Cl_2$ и $(NH_4)_2[Ru(NO)(OH)Cl_4]$ было проведено Бокием и Парпиевым [3]. Расстояние между атомами рутения и атомами азота из аммиака составляет 2,23 Å. Между тем как расстояние между атомом рутения и атомом азота нитрозильной группы равно 2,07 и 2,03 Å. Уменьшение расстояния указывает на более прочную связь, чем только с одним непарным электроном азота из NO и чем связь только с неподеленной парой электронов из NH_3. В случае чистой связи Me — N = O угол Me — N = O должен составлять от 90 до 105°. В случае связей типа $^-$Me $^+$N=O и Me$\equiv^+$N — $^-$O угол должен быть равен 180°. Опытные данные дают $\sim$150 и 153°. Это указывает на значительное участие $2s^2$ электронов азота в связи. Укажем еще, что расстояние между атомом азота из NH_3 и атомом кисло-

рода нитрозильной группы соседней молекулы составляет 2,78 Å. Это указывает на водородную связь между аммиачным водородом и нитрозильным кислородом, который, следовательно, имеет значительный отрицательный заряд. Интересно отметить, что соединение, которому приписывалась формула $K_2[Ru(NO_2)_5]$, в действительности диамагнитно и имеет состав $K_2[Ru(NO_2)_4(NO)(OH)]$ [4]. В литературе есть указание [5] на диамагнетизм $K_2[Os(NO_2)_5]$. Однако такое магнитное поведение несовместимо с формулой, отвечающей одному неспаренному электрону. Мы полагаем, что это вещество имеет состав $K_2[Os(NO_2)_4(OH)(NO)]$.

В заключение выражаем благодарность В. Н. Филимоновой и Н. А. Парпиеву за предоставление образцов соединений.

ВЫВОДЫ

1. Измерены магнитные восприимчивости четырех нитрозильных комплексов рутения. Все они оказались диамагнитными.
2. Наблюдаемый диамагнетизм не противоречит предположению о том, что в связях металла с нитрозильной группой участвуют неподеленные электроны азота.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
22.V.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Е. Звягинцев и С. М. Старостин, Ж. неорган. химии, 2, 1281 (1957).
2. K. Gleu, I. Büddecker. Z. anorgan. und allgem. Chem. 268, 202 (1952).
3. Г. Б. Бокий и Н. А. Парпиев, Кристаллография, 2, вып. 5, 691 (1957); Н. А. Парпиев и Г. Б. Бокий, Ж. неорган. химии, 2, 1972 (1957).
4. J. M. Fletcher, J. L. Jenkins, F. M. Rever, F. S. Martin, A. R. Powell, R. Todd, J. Inorgan. and Nuclear Chem. I, 378, (1955).
5. D. P. Mellor, J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales 77, 145 (1943).

Д. Н. КУРСАНОВ, З. Н. ПАРНЕС и Р. Г. КОНОНОВА

СЛУЧАЙ ЗАМЕДЛЕННОГО ВОДОРОДНОГО ОБМЕНА В ГРУППЕ >N—H

Хорошо известно, что все группировки A—H могут быть разделены на два типа по своему отношению к реакции водородного обмена. К первому типу относятся O—H, N—H, Cl—H, Br—H, J—H. Атом водорода в этих связях мгновенно обменивается с дейтерием тяжелой воды, спирта или аммиака. Реакция водородного обмена проходит настолько быстро, что не удается изучить ее кинетику. К другому типу относятся >C—H, >Si—H и некоторые другие группировки. Водород в этих связях вступает в реакцию водородного обмена с дейтерием D_2O или C_2H_5OD обычно либо в присутствии катализатора, либо под действием заместителей, ослабляющих связь C—H. Кинетика этих реакций широко изучена.

Такая разница в скоростях реакции водородного обмена не может быть объяснена тем, что энергия связи в соединениях второго типа меньше, чем в соединениях первого типа. Это, например, видно из того, что энергия связи C—H равна 87 *ккал*, а O—H—110 *ккал*. Бродский обратил внимание на то, что все атомы, связанные с H в группах первого типа, имеют свободную пару электронов, в то время, как —C— и —Si— свободной пары электронов не имеют [1]. Роль свободных пар в реакции водородного обмена Бродский объяснял тем, что присоединение D^+ и отщепление H^+ происходит в этом случае синхронно по схеме:

$$D^+ \dashrightarrow :\overset{R}{\underset{R}{\ddot{N}}}:H \dashrightarrow$$

В противоположность этому, из-за отсутствия свободной электронной пары у связанного с водородом атома, обмену в C—H связях должен предшествовать частичный или полный отрыв протона. Сказанное выше можно рассматривать, как указа-

ние на то, что реакции первого типа проходят с малой энергией активации, второго — со значительной энергией активации. В настоящее время правильность предложенного Бродским объяснения находит себе подтверждение на обширном экспериментальном материале [2].

При проведении наших работ мы столкнулись с фактом, представляющим интерес с точки зрения взглядов, развиваемых Бродским, согласно которым «свободная» электронная пара приводит к моментальному водородному обмену, а ее отсутствие затрудняет водородный обмен. Можно было ожидать, что в пирроле (I), в котором электронная пара у азота входит в единую сопряженную ароматическую систему из шести π-электронов (систему, замкнутую в смысле Хюккеля), т. е. является не совсем «свободной», водородный обмен H в связи N—H будет проходить со скоростью, поддающейся измерению.

Хорошо известным проявлением того, что электронная пара у азота в пирроле не вполне «свободная» является то, что основные свойства у пиррола слабо выражены. Действительно, оказалось, что водородный обмен с D_2O в N—H группе пиррола в растворе диоксана замедлен. Так, при 20° за 30 мин. обмен проходит на 40% от величины, рассчитанной для обменного равновесия.

CH_3 $COOC_2H_5$ C_2H_5OCO CH_3 N H (I) N H (II)

Оказалось, возможным измерить кинетику этой реакции. В качестве объекта кинетических измерений бы выбран диметилдикарбэтоксипиррол (II) из-за легкости его выделения. Константы скорости рассчитывались по уравнению первого порядка. Опыты проводились при 12, 15, 20 и 25°. $K_{12} = 3{,}2 \cdot 10^{-5}$; $K_{15} = 5{,}6 \cdot 10^{-5}$; $K_{20} = 1{,}07 \cdot 10^{-4}$; $K_{25} = 2{,}21 \cdot 10^{-4}$ в $сек^{-1}$. Кажущаяся энергия активации = 25500 *кал.*

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Проведение опытов в растворе диоксана позволило проводить отбор проб за время от 5 мин. до 3 час. Точному измерению кинетики мешала невозможность мгновенного разделения воды и вещества. Тяжелая вода удалялась отгонкой в вакууме вместе с диоксаном. Отгонка проводилась от 1 до 5 мин. Пробы отбирались в двухгорлые колбы, диоксан и вода отгонялись в вакууме масляного насоса при поддерживании в колбе той же температуры, что и в термостате.

В колбу помещали 2,00 *г* 2,4-диметил-3,5-дикарбэтоксипиррола и 75 *мл* сухого диоксана. После того, как все вещество растворится, к раствору, помещенному в термостат, приливали 0,50 *г* D_2O и 25 *мл* диоксана.

ВЫВОДЫ

1. Найдено, что изотопный обмен водорода NH-группы диметилдикарбэтоксипиррола происходит относительно медленно.
2. Изучена кинетика этой реакции при различных температурах.
3. Замедленный водородный обмен, имеющий место в этом случае, интерпретирован с точки зрения теории А. И. Бродского.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
22.V.1958

ЛИТЕРАТУРА

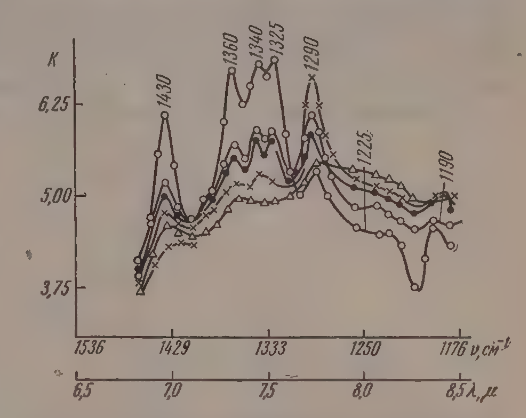
1. А. И. Бродский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1949, 3; Ж. общ. химии, 24, 413 (1954); Укр. хим. ж. 22, 11, (1956); Докл. АН СССР 74, 299, 513 (1950).
2. J. Hine, C. H. Thomas, J. Amer. Chem. Soc. 75, 739 (1953); 76, 612 (1954); H. Kwart, L. P. Kuhn, E. L. Bannister, J. Amer. Chem. Soc. 76, 5998 (1954); A. B. Burg, J. Amer. Chem. Soc. 69, 747, (1947) C. G. Swain, J. Amer. Chem. Soc. 76, 4243 (1954).

И. Н. ЕРМОЛЕНКО, Р. Г. ЖБАНКОВ, Н. Я. ЛЕНШИНА, В. С. ИВАНОВА и В. И. ИВАНОВ

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСХОДА ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ДЕЙСТВИИ НА НЕЕ ДВУОКИСИ АЗОТА

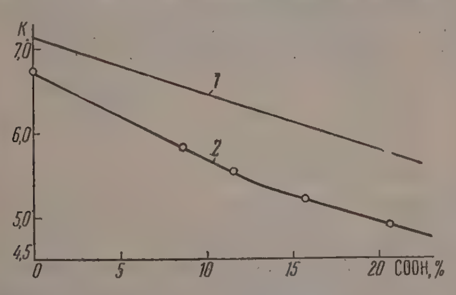
Химизм и механизм окислительных реакций целлюлозы имеет существенное значение в процессах переработки растительных тканей и целлюлозы. Превращения целлюлозы за счет окисления гидроксильных групп являются важнейшим процессом изменения химических свойств целлюлозы как высокомолекулярного вещества [1]. Однако раздельное определение участвующих в реакции вторичных и первичных гидроксильных групп не разработано. Существующие способы (тозилирование, йодирование, тритилирование) обладают всеми недостатками косвенных методов [2]. Методы определения гидроксильных групп путем действия специфических окислителей также ненадежны из-за протекания побочных реакций [3, 4].

Настоящая работа посвящена исследованию превращений гидроксильных групп целлюлозы при окислении ее парами двуокиси азота. Окисление хлопковой целлюлозы в виде марли проводилось в статических условиях [5]. Продукты после реакции отмывались водой. Для определения изменения содержания гидроксильных групп в ходе реакции был применен спектроскопический метод в инфракрасной области. Спектры поглощения снимались на инфракрасном регистрирующем спектрографе ИКС-11 с призмой из NaCl по описанному ранее методу [6].



Фиг. 1. Спектры поглощения в области 7—8,5μ о — неокисленной целлюлозы и продуктов окисления целлюлозы окислами азота, содержащих: ○—7,6% COOH; ● —12% COOH; × — 16% COOH; Δ — 21% COOH

В спектре целлюлозных материалов при 3330 $см^{-1}$ лежит симметричное валентное колебание гидроксильных групп, включенных в водородную связь, а рядом — при 3570 $см^{-1}$— свободных гидроксильных групп. Падение интенсивности поглощения в этих областях характеризует уменьшение общего содержания гидроксильных групп. Полосы поглощения при 1360, 1340 и 1325 $см^{-1}$ относятся к колебаниям первичных гидроксильных групп, что позволяет избирательно определять первичные гидроксильные группы, как это известно для спиртов [7]. Косвенным методом определения расхода первичных гидроксильных групп в целлюлозах является сделанное нами наблюдение [4] за уменьшением интенсивности полосы при 1430 $см^{-1}$, относящейся к внутреннему деформационному колебанию CH-групп. Уменьшение общего числа гидроксильных групп в ходе окисления целлюлозы NO_2 вычислено по падению интенсивности полосы поглощения при 3330 $см^{-1}$. Из фиг. 1 видно значительное падение интенсивности полос первичных гидроксильных групп при 1360, 1340 и 1325 $см^{-1}$ с повышением степени окисления исследуемого образца, что свидетельствует об окислении гидроксильных групп. Кривая *1* фиг. 2 дает зависимость расхода гидроксильных групп от накопления в продукте общего числа карбоксильных групп, определенных Са-ацетатным методом. Эта кривая показывает, что расход гидроксильных групп пропорционален образованию карбоксильных групп. Кривая *2* фиг. 2, построенная по данным спектров фиг. 1, показывает расход первичных гидроксильных групп сравнительно с накоплением карбоксильных групп в продуктах. Увеличение интенсивности полосы при 1290 $см^{-1}$, характеризующее накопление нитроэфирных групп, будет обсуждено отдельно.



Фиг. 2. Общий расход гидроксильных групп *1* и расход первичных гидроксильных групп *2* по спектральным данным и зависимости от накопления карбоксильных групп

Сопоставление расхода первичных гидроксильных групп и общего расхода их в реакции, рассчитанное на единицу образующихся карбоксильных групп, если

принять это соотношение в начале процесса за 1, приводит к тому, что в конце реакции это отношение составляет 0,52. При этом общий расход гидроксильных групп, как это видно из кривой *I* фиг. 2, приходящийся на единицу образующихся карбоксильных групп, примерно остается постоянным. Следовательно, в начале процесса, до образования ~12% COOH-групп, накопление этих групп идет главным образом за счет первичных гидроксильных групп (I). Затем скорость их расхода уменьшается, а так как при этом скорость общего расхода гидроксильных групп почти не изменяется, то, следовательно, накопление карбоксильных групп идет в последующей стадии и за счет вторичных гидроксильных групп (II). Таким образом, уроновые карбоксилы образуются преимущественно на ранних стадиях окисления. Это является также свидетельством квазигомогенного окисления окислами азота. В случае неоднородного протекания реакции уже на первых стадиях наблюдалось бы окисление первичных и вторичных гидроксильных групп в более доступных областях целлюлозы и с поверхности, а затем, по мере диффузии окислителя, такой же процесс в плотных областях. Следовательно, в этом случае на первый план выступает различие в реакционной способности гидроксилов целлюлозы и специфика окислителя и уже в меньшей степени влияет различие в плотности упаковки отдельных участков.

Изученный в данной работе процесс можно представить следующей схемой:

Полученные результаты хорошо согласуются с работами [1, 4], в которых химическими методами показано, что часть карбоксильных групп образуется за счет окислительного разрыва пиранового кольца.

ВЫВОДЫ

1. При помощи инфракрасных спектров поглощения изучен расход гидроксильных групп при окислении хлопковой целлюлозы парами двуокиси азота.

2. Реакция протекает квазигомогенно и на первом ее этапе накапливаются преимущественно продукты за счет окисления первичных гидроксильных групп, а на втором этапе — за счет окисления первичных и вторичных гидроксильных групп.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР и
Институт физики и математики
Академии наук БССР

Поступило
2.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Иванов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 358.
2. C. L. Malm, L. I. Tanghe, B. C. Laizd, J. Amer. Chem. Soc. 70, 2740 (1948).
3. Е. Д. Каверзнева, В. И. Иванов, А. С. Салова и С. А. Кисть, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 358.
4. И. Н. Ермоленко, Р. Г. Жбанков, В. И. Иванов, Н. Я. Леншина и В. С. Иванова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 249.
5. М. М. Павлюченко и И. Н. Ермоленко, Уч. зап. БГУ, вып. 24, серия хим., 138 (1955).
6. Р. Г. Жбанков и И. Н. Ермоленко, Изв. АН БССР, серия физ.-тех. наук, № 1, 15 (1956).
7. Б. И. Степанов, Ж. физ. химии 19, 497 (1945).

Г. И. ЛЕВИ и А. А. БАЛАНДИН

ОБ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ БАРЬЕРАХ РЕАКЦИЙ РАЗМЫКАНИЯ И ЗАМЫКАНИЯ ЦИКЛОВ УГЛЕВОДОРОДОВ

Реакции гидрогенолиза циклических углеводородов, протекающие с разрывом кольца, и реакции дегидроциклизации с образованием пятичленных циклов были подробно изучены Казанским с сотрудниками [1]. Высота энергетического барьера (E') этих реакций может быть найдена из уравнений мультиплетной теории [2]. Величина E' находится как разность энергий разрывающихся и образующихся связей в той или иной стадии реакции, которая будет являться лимитирующей. В данном случае полагаем, что это — адсорбционная стадия, т. е. стадия образования мультиплетного комплекса. Чем меньше абсолютная величина E', тем легче при прочих равных условиях протекает реакция: ниже температура, при которой она имеет место по сравнению с другой реакцией — с большей высотой энергетического барьера, или выше выход продуктов реакции, если проводить сравнение при одинаковых температурах.

Таблица 1

	$C_{ал}$	$C_{\triangle}$	$C_{\square}$	C⬠	$C_{ар}$	Pt	P	Ni
$C_{ал}$	82,87					13,5	13,8	16,0
$C_{\triangle}$		73,8				28,8	30,3	31,8
$C_{\square}$			76,4			(23,7)		
C⬠				81,67		(18,6)		
$C_{ар}$					112,0	39,7	—	43,8
H	98,75				108,1	54,2	53,3	50,1

Гидрогенолиз связи С—С с разрывом цикла. Найдем высоту энергетического барьера адсорбционной стадии реакции гидрогенолиза, протекающей на платине по дублетному механизму:

$$E' = -Q_{C-C} - Q_{H-H} + 2Q_{Pt-H} + 2Q_{Pt-C}.$$

Здесь Q — соответствующие средние энергии связей, заимствованные из работ [3—5] и приведенные ниже в табл. 1 (в килокалориях). Значки при символах С указывают на соединение, куда входят атомы углерода, а величины, стоящие в скобках, получены в предположении, что при переходе от $Q_{Pt-Cал}$ к $Q_{Pt-Cар}$ изменение значений Q происходит равномерно.

Таблица 2

	T в °C	Превращение в %	$-E'$ в *ккал*
Размыкание 3-членного цикла (этилциклопропан)	50	100	12,0
Размыкание 4-членного цикла (метилциклобутан)	250	83	~25
Размыкание 5-членного цикла (циклопентан)	250	3	~40

В табл. 2 приведены результаты вычисления E' и опытные данные. Катализатор — платина на угле; условия опытов, кроме температуры, во всех случаях одинаковы [1].

Из табл. 2 видно, что в согласии с теорией трудность размыкания углеродных колец возрастает по мере увеличения абсолютной величины E'. Из соотношения $\varepsilon_{акт} = -\,^3/_4 E'$ для гидрогенолиза циклопентана получим $\varepsilon_{акт} = 30$ *ккал*. Если считать, что при образовании мультиплетного комплекса сначала происходит разрыв связей кольца, то при вычислении E' следует пользоваться величиной $Q_{Pt-C_{ал}}$. Последовательность высот энергетических барьеров остается при этом такой же, но абсолютные значения E' возрастут. В этом случае для гидрогенолиза циклопентана получим $E' = -50{,}5$ *ккал* и $\varepsilon_{акт} = 37{,}9$ *ккал*. Очевидно, реально деформация и ослабление связей С — С и Н — Н и образование связей атомов С и Н с платиной происходит одновременно. Интересно, что среднее из приведенных выше значений энергии активации (ε) составит 34 *ккал*, в то время как опытное значение $\varepsilon_{акт.\ опыт} = 35$ *ккал* [6].

Если, наоборот, исходя из опытной величины энергии активации, найти значение энергии связи $Q_{Pt-C⬠}$, то мы сможем таким путем оценить погрешность, сделанную нами вследствие допущения равномерного уменьшения энергии связи с ростом числа

атомов углерода в цикле. Согласно [5] для случая гидрогенолиза циклопентана будем иметь:

$$Q_{Pt-C_{⬠}} = \frac{1}{2}(Q_{C_{⬠}-C_{⬠}} - Q_{H-H}) - Q_{Pt-H} - \frac{2}{3}\varepsilon_{\text{акт. опыт}}$$

Откуда $Q_{Pt-C_{⬠}} \cong 15{,}5$ *ккал*, тогда как при указанном выше допущении было получено 18,6 *ккал*.

Дегидроциклизация с образованием циклопентанового кольца. Для дублетной реакции дегидроциклизации парафинов на Pt

$$E' - = 2Q_{C-H} + 2Q_{Pt-H} + 2Q_{Pt-C_{ал}} = -62{,}1 \text{ ккал}.$$

Для других катализаторов получим: для Pd $E' = -63{,}3$, для Ni — 65,3 *ккал*, то-есть легкость замыкания цикла падает в последовательности Pt > Pd > Ni *. При переходе от жирных к жирноароматическим углеводородам (т. е. при замене в расчете $Q_{H-C_{ал}}$ и $Q_{Pt-C_{ал}}$ на $Q_{H-C_{ар}}$ и $Q_{Pt-C_{ар}}$) абсолютная величина E' должна снизиться. Сравним теперь эти результаты с экспериментальными данными. Опыт показывает [1], что при 310° замыкание парафинов в пятичленные циклы происходит только на Pt-катализаторе, но не на Pd и Ni, причем выход составляет в зависимости от структуры исходного вещества от 7 до 30%. Для жирноароматических углеводородов была изучена лишь дегидроциклизация н-пропилбензола, протекающая в тех же условиях на 6% [7]. Малый выход в этом случае авторы объясняют тем, что реакции, по-видимому, мешает сильная адсорбция бензольных колец на Pt [6].

Таким образом, результаты расчета находятся в согласии с опытом. Следует отметить, что разности между высотами энергетических барьеров весьма невелики. Это дает основание считать, что Pd и Ni не проводят реакции замыкания пятичленного кольца не только в силу энергетических затруднений, но и по ряду других причин (недостаточное геометрическое соответствие, адсорбционные особенности и пр.). Рассмотренные выше примеры исчерпывают весь экспериментальный материал по каталитическому превращению углеводородов, на металлических катализаторах, обобщенный в статье [1], кроме одного более сложного случая взаимодействия водорода с изопропенилциклопропаном, где непосредственное вычисление энергетических барьеров пока невозможно из-за отсутствия исходных данных для расчета.

ВЫВОДЫ

1. Расчет по уравнениям мультиплетной теории высоты энергетических барьеров реакций гидрогенолиза углеводородов с разрывом 3-, 4- и 5-членных циклов и дегидроциклизации с образованием циклопентанового кольца приводит к результатам, находящимся в согласии с опытными данными.

2. Оценена величина энергии связи атома С в циклопентане с платиновым катализатором.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
5.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, М. Ю. Лукина и И. В. Гостунская, Хим. наука и пром-сть **2**, 172 (1957).
2. А. А. Баландин, Ж. общ. хим. **12**, 338 (1942); Ж. русск. хим. об-ва **62**, 703 (1930).
3. В. Н. Кондратьев, Успехи химии **26**, 861 (1957).
4. Г. И. Леви и А. А. Баландин. Изв. АН СССР, Отд. хим. н. (в печати).
5. С. Л. Киперман и А. А. Баландин, Ж. физ. химии (в печати).
6. Б. А. Казанский и Т. Ф. Буланова. Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1947**, 29; **1948**; 406; Т. Ф. Буланова, Диссертация, М., ИОХ, 1949.
7. А. Л. Либерман, О. В. Брагин и Б. А. Казанский, Докл. АН СССР, **111**, 1039 (1956).

---

* Эта последовательность должна сохраниться и в этом случае, если при вычислениях использовать значения не $Q_{M-C_{ал}}$, а $Q_{M-C_{⬠}}$ (которые пока неизвестны) при этом абсолютные величины E' снизятся по меньшей мере на 9—11 *ккал* (М—металл).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 12

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

Глубокоуважаемый редактор!

Многоядерные ароматические соединения отличаются высокой термостойкостью. В последние годы значительное внимание уделяется синтезу полифениленов.

Синтез подобных соединений осуществлен нами через ароматические бисдиазосоединения. Соли бензидинбисдиазония-4,4′ при действии соединений одновалентной меди отщепляют азот с образованием неплавкого азотсодержащего полимера вероятного строения —

$$-\left(\!-C_6H_4-\right)_x\!-\!\left(-C_6H_4-N=N-\right)_y\!-$$

Бисдиазотированием бензидиндикарбоновой-3,3′ кислоты с последующим разложением бисдиазосоединения указанным выше способом получен растворимый, неплавкий, отщепляющий при нагревании углекислоту полимер $-\left(-C_6H_3(COOH)-C_6H_3(COOH)-\right)_z-$.

Из растворов его могут быть образованы жесткие пленки. Полученная поликислота открывает новую возможность синтеза как самих линейных полифениленов, так и их производных.

Аналогичные описанным превращения могут быть осуществлены также через ди-(N-нитрозо-N-ацетил)диамины.

В. П. Парини и А. А. Берлин

Лаборатория анизотропных структур
Академии наук СССР

Поступило
12.VI.1958

РАДИКАЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ БРОМИСТОГО ВОДОРОДА К 1-БРОМАЦЕТИЛЕНАМ

Глубокоуважаемый редактор!

Недавно было показано, что радикальное гидробромирование замещенных винилбромидов протекает по схеме транс-присоединения [1,2]. Мы получили совсем иные результаты при проведении этой реакции в ряду ацетилена. Фотохимическое гидробромирование метилбромацетилена (I) и трет. бутилбромацетилена (II)

$$RC\equiv CBr + HBr \rightarrow RCBr = CHBr$$

протекает стереоспецифично и приводит к продуктам цис-присоединения бромистого водорода, т. е. к транс-дибромолефинам. Реакция проводилась при освещении ртутно-кварцевой лампой при —75° без растворителя или в среде пентана. При проведении реакции в пентане (I) дал с выходом 92% 1,2-дибромпропен с т. кип. 63—65° (61 *мм*), n_D^{20} 1,5302, содержавший, судя по ИК-спектру ($\varkappa_{980}$4,40) 75 ± 7,5% транс-изомера. Чистый транс-1,2-дибромпропен, синтезированный бромированием метилацетилена в пропионовой кислоте в присутствии LiBr при —30° имеет т. кип. 46—47° (40 *мм*); n_D^{20} 1,5335; $\varkappa_{980}$ 5,8.

Аналогичное гидробромирование (II) привело к трет.бутилдибромэтилену (III), выход 89%, т. кип. 68—70° (16 *мм*); n_D^{20} 1,5171, содержащему согласно ИК-спектру ($\varkappa_{980}$ 0,56) 95 ± 5% транс-изомера. Чистый транс-(III), синтезированный бромированием трет. бутилацетилена в уксусной кислоте в присутствии LiBr, имеет т. кип. 68—69° (16 *мм*), n_D^{20} 1,5179; $\varkappa_{980}$ 0,58. Специальными опытами установлено, что цис-(III) в условиях реакции не изомеризуется; поэтому фотохимическое гидробромирование бромацетиленов представляет собой радикальную реакцию цис-присоединения.

Л. Д. Бергельсон

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
19.VIII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. H. L. Goering, L. L. Sims, J. Amer. Chem. Soc. 77, 4638 (1955).
2. H. L. Goering, D. W. Larsen, J. Amer. Chem. Soc. 79, 2654 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 12

СОДЕРЖАНИЕ ЗА 1958 г.

№ 1

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ХРОНИКА

№ 2

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

№ 3

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

№ 4

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ХРОНИКА

№ 5

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ХРОНИКА

№ 6

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ХРОНИКА

№ 7

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ХРОНИКА

№ 8

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ХРОНИКА

№ 9

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ХРОНИКА

№ 10

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ХРОНИКА

№ 11

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ХРОНИКА

№ 12

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 12

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

Цена 10 р. 50 к.